Vol.2 No.2

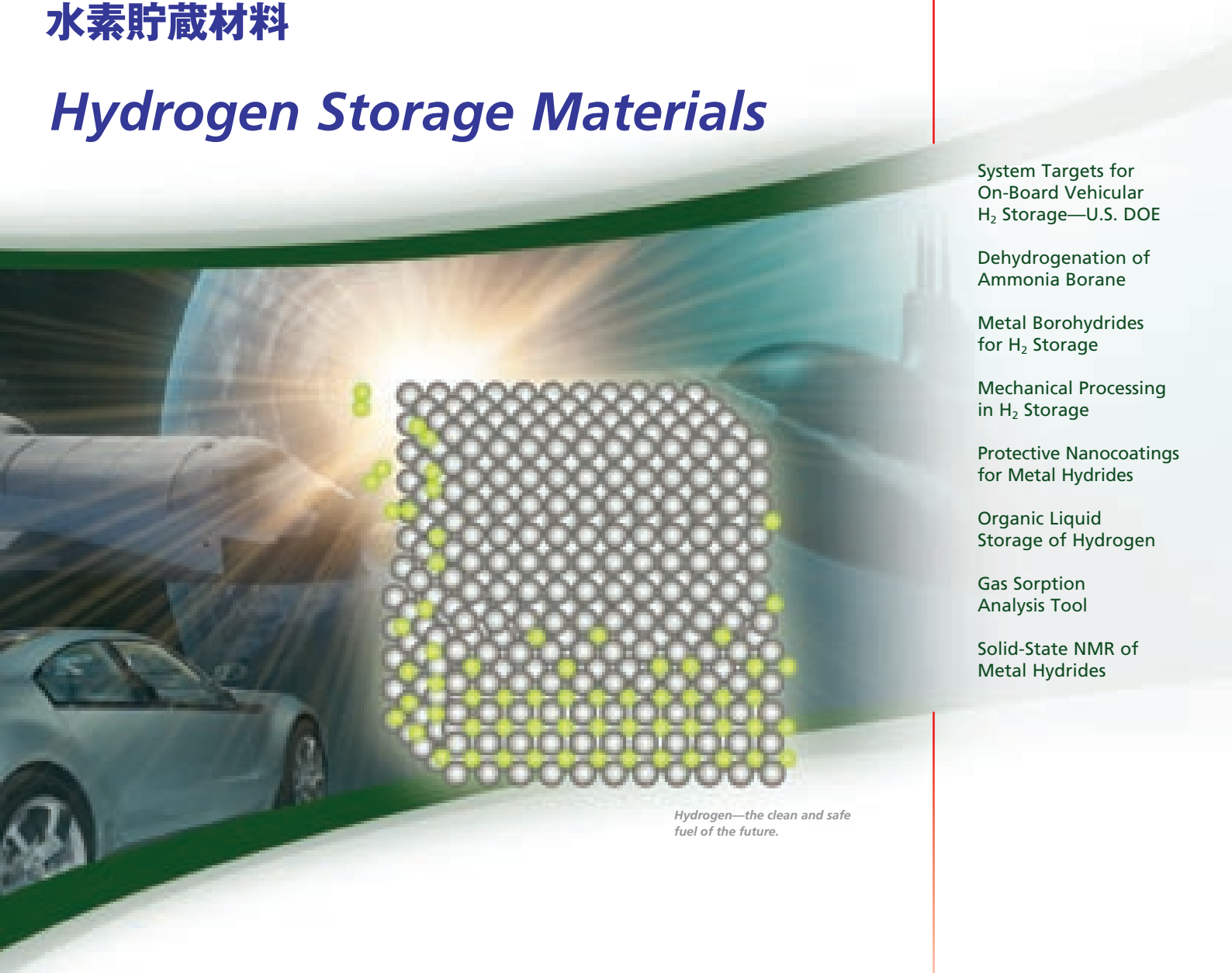
Material Matters™

Chemistry Driving Performance

ALDRICH™ Chemistry

水素貯蔵材料

Hydrogen Storage Materials



Hydrogen—the clean and safe fuel of the future.

System Targets for On-Board Vehicular H_2 Storage—U.S. DOE

Dehydrogenation of Ammonia Borane

Metal Borohydrides for H_2 Storage

Mechanical Processing in H_2 Storage

Protective Nanocoatings for Metal Hydrides

Organic Liquid Storage of Hydrogen

Gas Sorption Analysis Tool

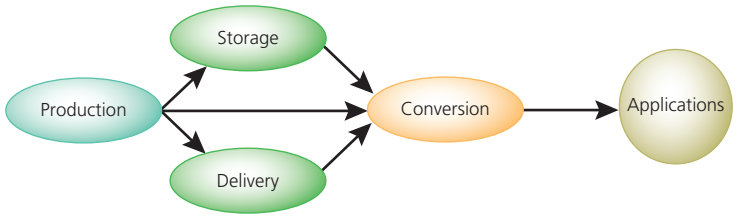
Solid-State NMR of Metal Hydrides

はじめに

10 年以上にわたって、世界中の技術先進国は、石油や天然ガスなど従来のエネルギー源に代わるエネルギーとして、水素に研究開発の重点を置いてきました。水素は、増加し続けるエネルギー需要への対応と、地球規模の気候変動の抑制に役立つと強く信じられています。実際、水素は化石燃料、再生可能なエネルギー、水などのさまざまなエネルギー源から製造できます（つまり、原子力、風力、太陽光エネルギーなどを使用）。水素は無毒で、エネルギーに変換したときの唯一の廃棄物は水しかないため、極めて環境にやさしいエネルギー担体です。

明らかな利点があるにもかかわらず、水素を直ちに世界経済に組み込もうとすると、多くの課題に直面します。石油や天然ガスと異なり、水素には輸送をサポートする大規模なインフラストラクチャーがありません。水素は化学業界や精製業界で日常的に使用されていますが、水素の貯蔵と輸送のコストは多くのエネルギー用途にとって高すぎるため、水素を主なエネルギー担体として使用してエネルギーを貯蔵・輸送する水素経済の導入が妨げられています。

水素経済インフラストラクチャーは、製造、輸送、貯蔵、変換、および応用という 5 つの主要要素で構成されますが、これらは技術的な発展段階が異なります。



水素の製造と変換はすでに技術的に実現可能ですが、輸送と貯蔵は難しい課題に直面しています。たとえば、水素は鋼を脆化させる可能性があるため、既存の天然ガス輸送システムは、純水素ガスの輸送には適さない場合があります。したがって、天然ガスとの混合、圧縮ガスまたは極低温液体輸送のほか、代わりの水素担体（メタノール、エタノール、その他の有機液体）など、他の選択肢が検討されています。現在、市場にあるどの選択肢もエンドユーザーのニーズを満たしていないため、水素エネルギーに関する研究開発への関心と投資が拡大しつつあります。

アンモニアボラン、水素化物、アミド、複合材料、有機金属構成組織、有機分子、その他を使用した水素貯蔵への材料ベースのアプローチが、幅広く探究されています。*Material Matters*™ の本号は、最先端の水素貯蔵技術をテーマに取り上げました。米国エネルギー省、パシフィックノースウェスト国立研究所、GE グローバルリサーチ、シグマアルドリッチ、ルイジアナ工科大学、アセンブロン社、ハイエナジー社、およびカリフォルニア工科大学の第一線の専門家が、水素貯蔵技術について目的と目標、材料と処理から性能評価や特性把握手法まで、重要な側面について論じます。

また、皆様が水素経済を促進させるための研究用に設計した、シグマ アルドリッチの製品も特集しています。*Material Matters*™ およびご興味をお持ちの材料に関するご意見、ご質問、ご要望については **matsci@sial.com** までお寄せください。

Viktor Balema, Ph.D.
Materials Science
Sigma-Aldrich Corporation

表紙について

水素を安全で環境に優しい方法で貯蔵することは、水素経済が存続する上での大きな課題の解決に貢献します。水素経済を実践する方法に関係なく、それを実現するには乗り物（自動車、航空機、または船舶）に水素を貯蔵することが不可欠です。固体は、相当量の水素を貯蔵し、必要に応じて放出できる最も安全で効率的な媒体の 1 つです。本号の表紙は、水素貯蔵用固体材料と、陸上、海上、および宇宙空間で考えられる用途の概要を示しています。

表紙の図の一部は、「Hydrogen Storage」MRS Bulletin Vol. 27, No. 9（2002）から引用しました。MRS Bulletin の許可を得て複製。

Material Matters™
Chemistry Driving Performance
Vol. 2 No. 2

目　次

水素貯蔵材料

米国エネルギー省の
車載水素貯蔵に対するシステム目標 ____ 3

アンモニアボランからの
水素放出に関する最近の成果 ____ 6

水素貯蔵材料としての金属ホウ化水素 __ 11

水素貯蔵の研究開発での機械的処理 ____ 16

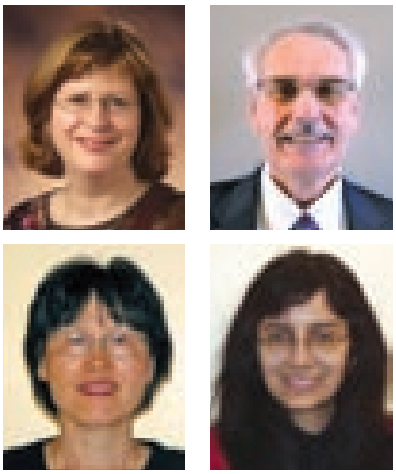
空気に反応しやすい金属水素化物に対する
保護コーティングのナノアーキテクチャー __ 19

HYDRNOL™ の紹介：
水素の有機液体貯蔵 ____ 23

PCTPro-2000 — ガス収着分析での
最終的なツール ____ 26

核磁気共鳴による水素貯蔵材料の研究 __ 29

米国エネルギー省の車載水素貯蔵に対するシステム目標



Dr. Carole Read, Dr. George Thomas,
Ms. Grace Ordaz, and Dr. Sunita Satyapal*
U.S. Department of Energy, Hydrogen Program

表 1. 米国エネルギー省水素貯蔵システム性能目標からの抜粋

貯蔵パラメーター	2010年目標
システムの質量容量： Usable, specific-energy from H_2 (net useful energy/max system mass)	2 kWh/kg (0.06 kg H_2/kg system or 6 wt.%)
システムの体積容量： Usable energy density from H_2 (net useful energy/max system volume)	1.5 kWh/L (0.045 kg H_2/L system)
耐久性／運用性 • Operating ambient temperature • Min/max delivery temperature • Cycle life (1/4 tank to full) • Min delivery pressure from tank; FC=fuel cell, ICE=internal combustion engine	 –30/50 °C (sun) –40/85 °C 1000 Cycles 4 FC/35 ICE Atm (abs)
充填／放出速度 • System fill time (for 5 kg H_2) • Min full flow rate • Transient response 10%–90% and 90%–0%	 3 min 0.02 (g/s)/kW 0.75 s

はじめに

水素燃料電池で走る自動車を広く商業的に成功させるには、その性能が現在のガソリン車と同等またはそれ以上でなければなりません。北米市場で、ほとんどの軽量自動車（light-duty vehicles）に対して消費者が持つ要件を満たすには、300 マイル（483 km）以上走行できるための車載水素貯蔵技術が不可欠です。DOE は、自動車の性能要件を貯蔵システムのニーズに置き換えて、2010 年と 2015 年の技術目標を定めました。これらの目標は、現状のガソリン貯蔵システムと、重量、容量、コスト、およびその他の運転パラメーターの点で同等であることを前提にしています。DOE の水素貯蔵システムの目標は、商業的に実現可能な水素貯蔵技術を達成するためにシステム要件を定義することにより、研究者を導くのに役立ちます。

車載水素貯蔵目標

車載水素貯蔵システムの性能目標は、FreedomCAR および燃料パートナーシップを通じて DOE が設定しました [1]。これらの性能目標は、軽量自動車に使用される市販ガソリン貯蔵システムと同等の性能およびコストの規定を達成することを前提として、用途から決められます。貯蔵システムは、何らかの貯蔵媒体とフル充填された水素のほか、あらゆるハードウェア（タンク、バルブ、レギュレーター、配管、取付金具、断熱材、冷却能力の強化、温度管理、その他のバランスオブプラントコンポーネント）を含みます。

表 1 に、DOE が定めた 2010 年の水素貯蔵システム目標の一部を示します [2-4]。2010 年の目標を設定したことによって、いくつかの自動車が 300 マイル（483 km）の走行距離を達成し、早期に市場に浸透する可能性があります。システムの体積容量目標には、現在の標準的なガソリンタンクが利用しているパッケージスペースに適合しない貯蔵システムに対して、20% のペナルティーが含まれています。2015 年を期限とする目標は、北米市場であらゆる軽量自動車に要求される走行距離を実現するために、さらに厳しくなっています。

DOE の貯蔵目標は、現状のガソリン ICE（内燃機関）自動車に比べて自動車の燃料電池発電装置の効率が 2.5〜3 倍改善されると仮定しています。効率の向上を仮定すると、5〜13 kg の範囲の車載水素容量（水素 1 kg は、ほぼガソリン 1 ガロン（3.79 リットル）のエネルギーと等価）で、今日の一連の軽量燃料電池自動車のニーズを満たすものと考えられます。

体積および質量の目標を満たすことに大きな重点が置かれています。これはもちろん重要ですが、貯蔵システムは「満タン」から「ほとんど空」までの過渡的な性能も達成しなければならないことに注意する必要があります。表 1 に示された 2 つの重要な目標は、システム充填時間と最小全開流量です。水素充填時に発熱を伴うどの方法でも、システム充填時間は材料の熱力学特性（水素化物生成エンタルピー、吸着熱など）および温度管理システムの熱除去と熱遮断の効率に大きく依存します。たとえば、5 分間でタンクを 8 kg の水素で充填する場合、吸着熱が 30 kJ/ モルの材料では 400 kW の割合で熱が発生します。この熱は、自動車と充填ステーションとの間で除去および遮断する必要があります。反対に、燃料電池への 80 kW の電力要求は、0.02 g/s/kW という DOE 目標に基づくと、1.6 g/s の最小水素全開流量に相当します。材料 [1] アプローチの場合、この水素放出速度は、（理想的には）材料の全組成範囲にわたって、PEM 燃料電池発電装置からの廃熱を利用できる温度（たとえば 80℃未満）で達成しなければなりません。

要約すると、すべての目標は用途によって決まり、特定の水素貯蔵方法や技術には基づきません。商業的に許容されるシステム性能について、この目標は同時に達成されなければなりません。材料へのアプローチでは、システムレベルの容量を達成するには、材料独自の質量容量および体積容量がシステムレベルの目標よりも明らかに高くなければならないことに注意するのが重要です。最近のシステム開発では、材料とシステム設計に応じて、材料の容量がシステムの容量目標を最大 2 倍上回る必要性が示唆されています [5]。

* 連絡先著者

バルク供給／スケールアップのご相談は…
ファインケミカル事業部　Tel:03-5796-7340　Fax:03-5796-7345　E-mail:safcjp@sial.com

貯蔵システム技術の状況

DOE が行っている水素貯蔵に関する研究は、DOE の 2010 年目標と最終的に 2015 年目標を達成する可能性を持つ物質ベースの技術に集中していますが、これに限られるわけではありません。現在の研究は、表 1 に示す体積および質量の容量目標を達成することに重点を置いていますが、水素放出でのエネルギーと温度の要件を満たすこと、および水素の充填と放出の速度についても研究が行われています。**図 1** に、車載水素貯蔵システムの現状を、質量、体積、およびシステムコストの目標と比較して示します。この図には、開発者から提供された研究開発データとモデル化された予測が含まれており、利用できるデータが増えるに従って DOE が定期的に更新します。図には、現在運用中の約 70 台の水素燃料自動車と 10 カ所の燃料供給所を含む、DOE の「学習実証」プロジェクトが検証した 63 台の自動車から得られた一連のタンクデータも含まれています。これらの自動車を「現実の世界」の状況で運転した結果に基づくと、現在までに 103～190 マイル（166～306 km）の走行距離が達成されています（EPA の運転サイクルを仮定）。これらの自動車の水素容量は、約 2～4.5 kg でした。図 1 から、現在の車載水素貯蔵システムはどれも、2010 年と 2015 年のどちらの質量、体積、およびコストを組み合わせた目標を満たしていないことが明らかです。

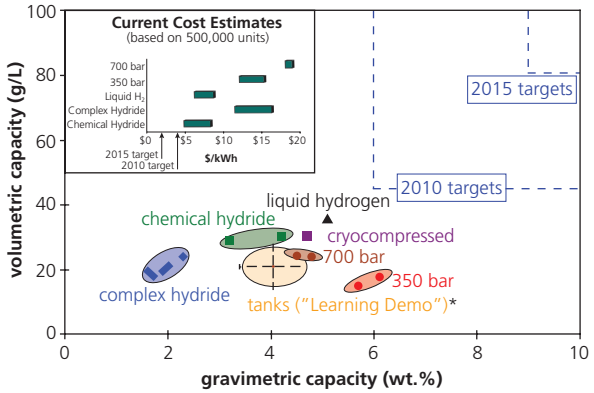


図 1. 水素貯蔵システムの状況

図 1 に対する注記：再生／処理コストは含めていません。データは、研究開発の予測と独自の分析（05～06 会計年度）に基づくもので、定期的に更新されます。* 学習実証データは、63 台の自動車全体のデータを示します。

研究課題

研究者が現在検討している車載水素貯蔵へのアプローチには、圧縮水素ガス、極低温ガスおよび液体水素、金属水素化物、高表面積吸収剤、化学的水素貯蔵媒体などがあります。圧縮および極低温水素、吸収剤、および一部の金属水素化物は、現在のガソリン補給と同様に車上で気体状の水素を再充填できるため、車上で「可逆的」として分類されます。これとは対照的に、化学的水素貯蔵材料は一般に化学反応経路の再生を必要とするため、貯蔵システムによって車上で水素を直接補給することはできません。そのようなシステムは、「車外で再生可能」と呼ばれ、使用済み媒体を自動車から取り外したあと、燃料供給所か中央処理施設のどちらかで水素によって再生する必要があります。化学的水素貯蔵へのアプローチも、水素を気体か極低温液体として輸送する方法に対する代替手段を提供することによって、水素輸送担体としての役割を果たすことができます。

検討中の様々な水素貯蔵の選択肢には、共通の問題と独自の問題の両方があります。圧縮ガスと極低温タンクでは、体積とコストが第一の関心事です。どの材料へのアプローチでも、コストと温度管理が問題です。化学的水素貯蔵へのアプローチでは、車外での再生のコストとエネルギー効率が重要な問題です。水素放出速度の向上と、車上での水素放出に必要な反応装置の簡略化（体積、重量、運転など）についての研究も必要です。金属水素化物では、重量、システム体積、および燃料補給時間が主な課題です。吸収剤は本質的に低密度の材料であり、水素の結合エネルギーが低いために極低温を必要とするので、体積容量と動作温度が主な課題です。最後に、どの材料へのアプローチについても、タンクが「満タン」から「ほぼ空」になるまでの水素放出の過渡性能とその制御についての検討は比較的遅れています。

要約

DOE の水素貯蔵システムの目標は、自動車の性能要件を貯蔵システムのニーズに置き換えて作成されました。これらの目標は、水素貯蔵の特定の方法や技術に基づいたものではなく、商業的に許容可能なシステム性能に対するもので、これらは同時に達成されなければなりません。高圧または極低温の水素貯蔵システムは、プロトタイプの自動車ですでに利用可能です。DOE がスポンサーになっている研究は、長期目標を満足する可能性を持つ材料ベースのアプローチを目指しています。DOE の「水素貯蔵国家プロジェクト」についての詳細、および DOE が資金を提供している研究者による進展は、参考文献 2～4 を参照してください。研究開発コミュニティーは、質量容量のほかに、体積容量、熱力学、速度論、および材料の潜在的な耐久性／繰り返し性に重点を置く必要があります。材料とシステムの安全性は、明らかに最も重要な要件です。最終的な目標は、貯蔵システムを PEM 燃料電池発電装置と一体化し、利用可能な廃熱をできる限り効果的に利用することです。最後に、貯蔵システムの性能は、「満タン」の状態からタンクがほぼ空になり自動車とそのオーナーが充填ステーションに到着するときまで、同じ程度でなければなりません。この 2 年間に有望な新しいアプローチが多数開発されてきましたが、2010 年のシステム目標と最終的に 2015 年のシステム目標を達成するには、まだ技術課題が残されています。

参考文献

(1) http://www.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/about/partnerships/freedomcar. The partnership includes the U.S. Council for Automotive Research (USCAR) and the energy companies BP, Chevron, ConocoPhillips, ExxonMobil, and Shell. (2) DOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, available at: http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp. (3) FY2006 Annual Progress Report for the DOE Hydrogen Program, November 2006, available at: http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress.html.
(4) S. Satyapal et al., FY2006 DOE Hydrogen Program Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting Proceedings, Plenary Session, available at: http://www.hydrogen.energy.gov/annual_review06_plenary.html.
(5) "High Density Hydrogen Storage System Demonstration Using $NaAlH_4$ Complex Compound Hydrides," Presentation by D. Mosher et al., United Technologies Research Center, prepared under DOE Cooperative Agreement DE-FC36-02AL-67610, December 16, 2006. http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/storage_system_prototype.pdf

シグマ アルドリッチの主な水素貯蔵材料および関連製品

表	内容	ページ
アンモニアボランベースの H_2 貯蔵	アンモニアボラン錯体および脱水素化媒体（イオン液体および触媒）	10
ホウ素ベースの H_2 貯蔵用材料	金属ホウ化水素化合物および関連材料	15
研究キット（H_2 貯蔵用途向け）	H_2 貯蔵用材料研究キットは、10 g 単位の金属水素化物、金属ホウ化水素化合物、および金属アミドを含みます。H_2 貯蔵研究キットの触媒は、1 g 単位の遷移金属触媒を含みます。	18
金属水素化物（H_2 貯蔵用）	金属水素化物	22
窒素ベースの H_2 貯蔵用材料	金属アミドおよび窒化物	22
有機物質（H_2 貯蔵用途向けに使用できる可能性を持つ）	置換カルバゾール	25
レファレンスキット（H_2 貯蔵用）	このキットは、水素を吸収する金属合金を含みます。	28
濃縮同位元素材料	重水素化およびホウ素（^{10}B、^{11}B）濃縮材料	31

IKA® ULTRA-TURRAX® Tube Drive

Personal Workstation for Stirring, Dispersing, and Milling

- 素早く簡単に使用できる
- 一貫した再現性のある試料作製
- 小さな設置面積
- 二次汚染のリスクのない経済的なソリューション

IKA® ULTRA-TURRAX® の 3 種類のチューブで次のことができます。

撹拌 — 拡散 — ミル粉砕

ST-20 Stirring Tube 価格（円）

With built-in stirrer for mixing and stirring volumes 2–15mL

Pack of 25 tubes Prod. No. **Z722391** **40,000**

DT-20 Dispersing Tube

With built-in rotor-stator element for dispersion and homogenization of solids and suspensions, volumes 5–15mL

Pack of 25 tubes Prod. No. **Z722375** **40,000**

BMT-20G and BMT-20S Ball-Mill Tubes

With glass or stainless-steel balls for dry milling or cell disruption of volumes 2–15mL

Glass beads Pack of 25 tubes Prod. No. **Z722413** **40,000**

SS balls Pack of 25 tubes Prod. No. **Z722448** **40,000**

ワークステーションセットは、チューブドライブ、電源、撹拌チューブ 2 本、拡散チューブ 2 本、粉砕チューブ 2 本、および取扱説明書がコンパクトな保管用ケースに収められていますので、使用しないときはきちんと片付けておけます。

価格（円）

Workstation set, with 115V power supply Prod. No. **Z722332** **99,800**

IKA は、IKA Works 社の登録商標です。Ultra-Turrax は、IKA Works 社の登録商標です。

アンモニアボランからの水素放出に関する最近の成果

Dr. Abhi Karkamkar, Dr. Chris Aardahl, and Dr. Tom Autrey
Pacific Northwest National Laboratory

はじめに

記録的な原油価格とエネルギー安全保障に対する一般市民の関心が結びついて、水素燃料による輸送の潜在的な経済性に注目が集まっています。最大の課題の 1 つは、現在の通常の自動車にかなりの重量や体積を追加することなく、300 マイル（483 km）を走行するのに十分な水素を車上に貯蔵できる材料や化合物を発見し、開発することです。最も燃費のよい自動車でも、300 マイル（483 km）走るには少なくとも 5 kg の水素を車上に貯蔵する必要があると考えられます。標準温度と圧力（STP）で、5 kg の水素は、ほぼ 54 m^3 の体積を必要とします。残念ながら、高度に圧縮された水素気体でも、300 マイル（483 km）の目標を満たす燃料システムを実現するのに十分な体積密度（700 bar で 40 g/L）になりそうもありません。70 g/L の液化水素も、水素を液化したままにする（b.p. −253℃）のに必要な冷却装置を貯蔵システムに追加すると、妥当なシステムの体積目標には達しません。

水素の体積および／または質量密度が高い多くの材料、特に軽元素からなる材料が、過去数年間にわたって研究されてきました。軽元素に重点を置くことは、本号の Sunita Satyapal らによる論文に概略が示されている、車載水素貯蔵についての米国エネルギー省（US DOE）の目標が原動力となっています。2010 年に 60 gm H_2/kg システムおよび 45 gm H_2/L システムという DOE の目標は、材料だけでなく貯蔵システム全体を含むことに注意するのが重要です。貯蔵システムとは、燃料電池に至るすべての貯蔵および水素調整用コンポーネントであると考えられます [1]。

我々のグループと他のグループは、窒素およびホウ素元素を使用して水素を化学的に結合する化学的水素貯蔵材料に興味を持ってきました。このような化学的水素貯蔵材料では、水素は化学反応によって「放出」され、水素は化学的処理経路によって「再充填」されます。そのため、これらの材料は、水素の放出と取り込みが温度と圧力によって制御される、金属水素化物材料や炭素吸着剤材料とは比較できない独自性を備えています。特に、アンモニアボラン（AB = NH_3BH_3）という化合物は、安定性と商業的な入手可能性から大きな関心を集めてきました。エタンと同数の電子を持つアンモニアボランは室温で固体で、空気中および水中で安定しており、190 g/kg（100〜140 g/L）の水素を含んでいます。**図 1** は、大部分の水素が放出可能であれば、アンモニアボランの質量密度は、報告されている他のほとんどの化学系よりも高いことを示しています。この容量と安定性が組み合わさって、アンモニアボランを水素貯蔵材料として研究することに新たな関心が寄せられました。この材料は、「車上」では再生されないとしても、多くの DOE 目標を満たす可能性があるかも知れません。

アンモニアボランの背景

水素を豊富に含む材料であるアンモニアボランの特性について記述した、最初に発表された研究には、ボロンベースのジェット燃料に興味を持った米国政府機関が大部分の資金を提供しました [2]。アンモニアボランは、1950 年代にミシガン大学の Richard Parry 研究所で Sheldon Shore が、学位論文のための研究中に初めて合成して特性を決定しました [3]。彼らは、アンモニアをジボランと混合したとき形成される「神秘的な」$B_2N_2H_6$ 付加体、いわゆるジボランのアンモニア二量化物を同定する目的で一連の巧妙な実験を行いました。これと同じ付加体は、アンモニウム塩を液体アンモニア中で金属ホウ化水素と混合したときに形成されるように見えました。以前の研究は、この反応でアンモニウム陽イオンと、対応するジボラン陰イオン $[NH_2(BH_3)_2][NH_4]$ が生成されることを示唆していました。ところが、異性体のホウ化水素塩 $[BH_2(NH_3)_2][BH_4]$ が形成された可能性を排除する明白な証拠はありませんでした [3, 4]。

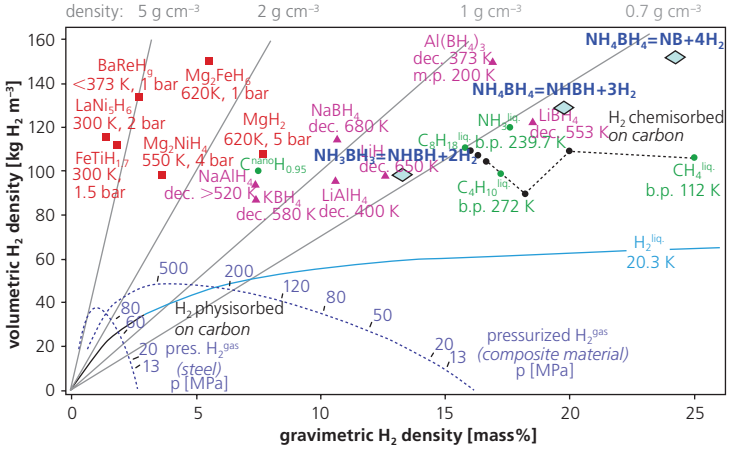


図 1. 様々な水素貯蔵材料の質量密度と体積密度の比較

DADB の真の構造を解明するのに使用された重要な実験の 1 つは、DADB にアンモニウム塩（NH_4Cl）を添加することでした。DADB の構造が $[NH_4][BH_3NH_2BH_3]$ であれば、反応物質の変化は観察されないはずですが、DADB がホウ化水素陰イオン $[BH_2(NH_3)_2][BH_4]$ からなる代替異性体であれば、$[BH_2(NH_3)_2]Cl + NH_4BH_4$ を生じる交換反応が起きるはずです。Shore と Parry がこの反応を行ったとき、予測された塩化物を見つけましたが、新しい物質も観察しました。これは NH_3BH_3 であることが判明しました（式 1）[3]。

$$[BH_2(NH_3)_2][BH_4] + NH_4Cl \xrightarrow[\text{Small amt of } NH_3]{\text{diethyl ether}} [BH_2(NH_3)_2]Cl + NH_3BH_3 + H_2 \quad (1)$$

その後の研究で、NH_4BH_4 は不安定であり、室温に置くと数時間の半減期でアンモニアボランと水素に分解することが示されました [5]。

アンモニアボランの合成を単純化し、収量を増加させる、別の経路が開発されました。NH_3BH_3 は、ジエチルエーテル中で、アルカリ金属ホウ化水素と塩化アンモニウムを室温で反応させて調製できます（式 2）。同様の反応は、$(CH_3)_3NBH_3$ などのアルキルアミノボランの合成に使用されます。さらに、ジエチルエーテル - ボランをアンモニアと反応させて、NH_3BH_3 を最大 70 %の収量で調製できます（式 3）。

$$NaBH_4 + NH_4Cl \xrightarrow{\text{diethyl ether}} NH_3BH_3 + NaCl + H_2 \quad (2)$$

$$H_3B \cdot OEt_2 + NH_3 \xrightarrow[-78\ ^\circ C]{\text{diethyl ether}} NH_3BH_3 \quad (3)$$

NH_3BH_3 の単純な分子記述から、これはルイス酸（BH_3）とルイス塩基（NH_3）の間の供与結合の結果として形成されるドナーーアクセプター付加体であることが分かります。この化合物は、主として二水素結合とダイポール間の相互作用により、室温では固体です [6]。アンモニアボランとジボランのアンモニア二量化物は、化学式が同じですが安定性は大きく異なります。アンモニアボランは、エーテルに溶解しますが、ジボランのアンモニア二量化物は溶解しません。アンモニアボランは、容易に加水分解しませんが、ジボランのアンモニア二量化物は水と瞬時に反応します。固体の DADB は、室温で緩やかに固体 AB に変換します。したがって AB は、DADB よりも容易に車載水素貯蔵に応用できます。

水素放出の研究

最近の研究により、NH_3BH_3 を適度な温度に加熱すると 2 モルを超える H_2 を放出できることが示されました。この水素発生の反応は、式 4〜7 に示すように要約できます。

$$nNH_3BH_3 \xrightarrow{\Delta} (NH_2BH_2)_n + (n\text{-}1)H_2\ (<120\ ^\circ C)\ \text{(intermolecular)} \quad (4)$$

$$(NH_2BH_2)_n \xrightarrow{\Delta} (NHBH)_n + H_2\ (\sim 150\ ^\circ C)\ \text{(intramolecular)} \quad (5)$$

$$2(NHBH)_n \xrightarrow{\Delta} (NHB{-}NBH)_x + H_2\ (\sim 150\ ^\circ C)\ \text{(cross linking)} \quad (6)$$

$$(NHBH)_n \xrightarrow{\Delta} BN + H_2\ (>500\ ^\circ C)\ \text{(boron nitride)} \quad (7)$$

最初の 2 つのステップ、すなわち AB が PAB（ポリアミノボラン、$(NH_2BH_2)_n$）を生成する反応と、PAB が PIB（ポリイミノボラン、$(NHBH)_n$）を生成する反応によって、12 質量%の水素が得られます。この最初の 2 ステップの水素放出は、150℃未満で生じます。これよりも少し高い温度では、さらに水素が放出される分子間架橋が見られます。これらの材料は、窒化ホウ素の前駆物質として使用される一般的な中間体で、500℃よりはるかに高い温度で形成されます [7-10]。

アンモニアボランから水素を除き、適度な温度と妥当な速度で水素を放出させる効率的な方法が必要です。様々なグループが、いろいろな方法を用いて脱水素反応を研究し、きっかけを与えてきました。ここでは、アンモニアボランから水素を放出させるのに使用する次の 5 種類のアプローチをレビューします。

1. 固体の熱分解
2. 遷移金属触媒による脱水素
3. イオン性液体触媒による脱水素
4. 溶液相の熱分解
5. SBA-15 中に封入されたナノ相のアンモニアボラン

固体の熱分解

Geanangel は、1980 年代前半から後半にかけてサーモマノメトリー、熱分解、DSC、DTA、および TGA を用いて AB の熱解離に関する研究を報告した最初の研究者の 1 人です [11-13]。DTA カーブは、112℃のすぐ上から始まる鋭い吸熱ピークを示しましたが、これは純粋な AB の融点（112〜114℃）に対応します。さらに加熱すると、サーモマノメトリーは、120℃付近で水素が発生したことによる鋭い圧力の上昇を示しました。これは、117℃での DTA の最初の発熱ピークに対応し、TGA データ中の質量損失に見られるとおり、活発な分解を伴いました。さらに加熱すると、最初のステップからの水素発生が終了に近づくとともに、圧力の上昇速度は低下しました。温度を上げ続けると、2 番目の当量の H_2 が放出されました。

さらに新しい研究では、ドイツのフライブルクで、Wolf らが制御された熱量測定調査を用いた AB の熱分析に立ち戻って、プロセス中に得られた生成物の脱水素と単離につながる事象を特定しました。さらに、加熱速度や圧力などの実験条件が AB の熱分解に及ぼす効果も調査しました [7-9]。予測されたとおり、どちらの遷移（AB → PAB と PAB → PIB）も発熱性のため、高過圧水素であっても熱分解中の水素の放出速度にもエンタルピーパラメーターにも大きな影響を与えませんでした。さらに、揮発性生成物の量にもほとんど変化はありませんでした。一方、報告によれば、加熱速度は熱事象や揮発性生成物の形成に無視できない影響を与えるように見えました。加熱速度を上げると、ボラジンなどの揮発性生成物の量が増加しました [7-9]。揮発性生成物が形成された後に水素が純化されないのは、水素流中の汚染物質によって容易に汚損される PEM 燃料電池にとって問題です。

遷移金属触媒による溶液中でのアンモニアボランの脱水素

Chandra らは、水を含む条件下での遷移金属触媒による AB の脱水素について報告し、金属触媒表面上で活性化プロセスが起こることを示唆しました [14, 15]。考えられるメカニズムとして、NH_3BH_3 分子と金属粒子表面の間に活性化された錯体を形成する相互作用が存在し、これが H_2O 分子の攻撃を受けると、容易に B−N 結合の協奏的解離と、結果的に生じる BH_3 副生成物が硼酸と H_2 を生成する加水分解を引き起こすと考えるのが妥当です。興味深いことに、H_2O が存在しないと、新しい B−N 結合を形成する NH_3BH_3 分子間の脱水素結合が金属表面上で、おそらく密接に関連する中間体を経由して起こります。彼らの研究では、炭素を支持体とする Pt が脱水素のための最も効率のよい触媒でした。別の方法として Denney と Goldberg[16] は、ピンサー配位子を含む遷移金属（Ir など）の分子錯体を使用した脱水素に室温でちょうど 14 分

間を要したと報告しましたが、これは以前に報告されたロジウム錯体よりもかなり高速でした（ジメチルアミノボランの脱水素には、45℃で 2〜4 日かかりました）[17]。この速度の違いとして考えられる理由は、Ir 錯体が均一な経路で脱水素の触媒になるのに対し、ロジウム触媒はロジウムコロイドやクラスターに転換されるという、均一触媒作用と不均一触媒作用の違いです。興味深いことに、脱水素の結果得られた生成物は、ほとんどが化学式 $(BH_2NH_2)_5$ を持った五量体です（式 8）。

$$n\ NH_3BH_3 \xrightleftharpoons{[catalyst]} [H_2NBH_2]_n + n\ H_2 \qquad (8)$$

ここでは、触媒作用は (POCOP)Ir(H)$_2$ によって行われます。（POCOP）は、[η^3-1,3-(OP*t*Bu$_2$)$_2$C$_6$H$_3$]）です。

Linehan[17] は、Rh 触媒が周囲条件下でジメチルアミノボラン（$(CH_3)_2NHBH_3$）から利用可能な H_2 の 3 分の 1 を放出したと報告しました。

したがって、この反応のための触媒の活性体を特定するだけでなく、アミンボランが脱水素結合する反応経路や速度を詳細に理解することも重要です。以前の研究で、Rh ナノ粒子は Rh 化学種を ex situ での測定により決定した触媒化学種であると提唱されました。X 線吸収微細構造（XAFS）と NMR は、ナノ粒子はこの反応中に存在せず、その代わり小さな Rh_n クラスター（n=4〜6）が脱水素結合中の主な化学種であることを実証しました。そのような in situ 手法は、触媒を反応溶媒中での反応圧力と温度でのみならず、それがシステム内で反応物質と化学反応している間も調査します。in situ での XFAS と NMR は、反応物質、生成物の反応経路と速度の追跡、および触媒の特性把握に特に有用です（**図 2**）。

図 2. ジメチルアミノボラン（DMAB）脱水素中の Rh クラスター形成経路概略図。許可を受けて参照文献 17 から転載。©2006 American Chemical Society。

イオン液体中のアンモニアボランの脱水素

イオン液体は、100℃未満で液体である塩です。このような塩は以下のような独自の性質を持っているため、水素貯蔵システムで有機溶媒の魅力的な代替となります。（1）蒸気圧が無視できる程度である（2）高温まで安定している（3）各種化合物や気体を溶解できる（4）極性の遷移状態を安定化できる不活性反応媒質を提供する弱配位性アニオンおよびカチオン（5）活性をほとんど失わずにリサイクル可能。

最近、Bluhm と Sneddon は 1- ブチル -3- メチルイミダゾリウムクロリド [bmimCl] などのイオン液体中での AB の脱水素について報告し、固体状態での脱水素と比較しました[18]。固体状態での反応とは対照的に、bmimCl 中でのアンモニアボランの脱水素には誘導期間がなく、加熱したオイルバス中に試料を置くと同時に水素が発生し始めました。85、90、および 95℃で 1 時間だけ加熱した別々の試料から、それぞれ 0.5、0.8、および 1.1 当量の H_2 が発生し、同じ温度で 3 時間加熱すると、0.95、1.2、および 1.5 当量が発生しました。22 時間加熱すると、それぞれ合計 1.2、1.4、および 1.6 当量の H_2 が得られましたが、これは、固体状態での反応で最終的に得られた 0.9 当量に比べてかなり大きい値です。bmimCl の重量を含めて、最終的な値は 3.9、4.5、および 5.4 重量%の H_2 発生に相当します。アンモニアボラン脱水素の速度と程度を高める上での bmimCl の役割は今後検証しなければなりませんが、$[(NH_3)_2BH_2^+]\ BH_4^-$ も加熱するとポリアミノボランを形成するという報告は重要です。（**図 3**）イオン液体は、極性中間体の形成と遷移状態に有利であることが知られており、$[(NH_3)_2BH_2^+]\ BH_4^-$ および／または BH_4^- が bmimCl 反応の最初の 1 時間以内に生成されるのが観察されるのは、イオン液体の活性化効果がそのようなイオン種の形成を促す能力と関連していることを示唆しています。

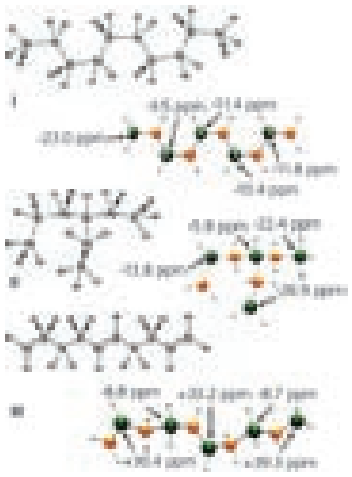


図 3. ^{11}B NMR の DFT/GIAO 計算値を用いた AB の脱水素重合から生じる可能性のある構造。許可を受けて参照文献 18 から転載。©2006 American Chemical Society

溶液相の熱的脱水素

選択された溶媒中でのアンモニアボランの熱分解は、Geanangel が様々な溶媒中で ^{11}B NMR を使用して、環流に至るまでの温度で研究しました。選択された溶媒は、NH_3BH_3 を妥当な濃度に溶解します。沸点は 80℃ですが、これはアンモニアボランが容認できる速度で分解する最低温度です[19]。アルコールなどの溶媒はアンモニアボランと加溶媒分解反応を起こしますが、この研究には含まれていませんでした。研究の目的は、アンモニアボランから熱的に生成された NH_2BH_2 の反応を準備して実行するのに最適な溶媒と条件を特定することでした。固相中で容易に会合しやすい NH_2BH_2 は、溶媒和により溶液中で少なくとも検出可能な程度に安定することが期待されました。そうならない場合、反応混合物中で検出されるオリゴマーの量は、その形成の程度を示すと考えられます。3 種類の反応が観察されました。（1）シクロボラザンおよび最終的にボラジンに至る NH_3BH_3 の還元減量分解、（2）溶媒ボラン付加体を生成する NH_3BH_3 の溶媒による塩基置換、および（3）ヒドロホウ素化の経路と一致する生成物に至る溶媒との反応。エーテル溶媒のグリム、ジグリム、テトラヒドロフラン、および 2- メチルテトラヒドロフランは、主として NH_3BH_3 の還元減量分解を示唆する生成物が得られました。

メソ多孔質 SBA-15 中のナノフェーズアンモニアボラン

Gutowska は、AB をメソ多孔質シリカ SBA-15 のチャネル内に組み込んで、ナノフェーズ AB を生成したと報告しました（**図 4**）[20]。その結果、脱水素温度が 114℃から 85℃に低下するのと同時に比較的低い熱が発生するという、かなり異なった挙動が見られました。SBA-15 骨格中の AB のナノ構造から得られた、注目すべきその他 2 つの結果は次のとおりです。（1）H_2 放出温度限界（m/e=2）は、純粋な AB のそれより著しく低く、H_2 放出速度が大きくなったことを示している。（2）ボラジン副生成物の収量（m/e=80）は、純粋な AB に比べてかなり低い。**図 5** に、アンモニアボランの熱力学でのメソ多孔質シリカ封入の効果を示します。ボラジンがメソ多孔質骨格内に閉じこめられるかどうかを確認するために、固体 ^{11}B NMR 分光法を使用して、純粋な AB と AB:SBA-15 から得られた不揮発性生成物が分析されました。ところが、ボラジンの ^{11}B 信号は観測されませんでした。ボラジンが TPD/MS 実験で揮発性生成物として観察されず、固体 NMR 分光法でも検出されないため、メソ多孔質骨格は水素を形成する AB の分解経路に影響しているように見えます。

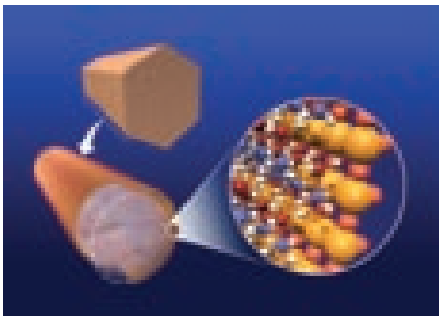


図 4. メソ多孔質シリカ SBA-15 のチャネル内へのアンモニアボランの組み込みを示す図

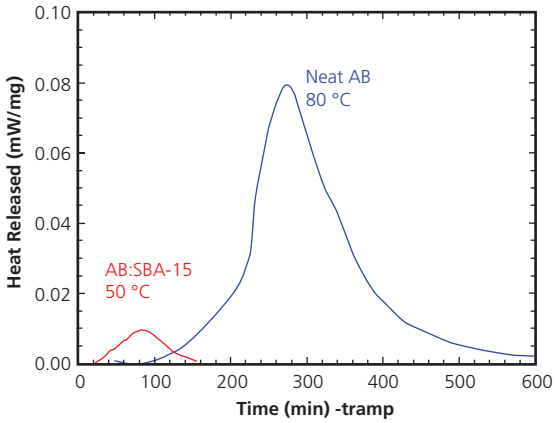


図 5. メソ多孔質シリカ SBA-15 上の AB からの H_2 減量に対する反応エンタルピーが低いことを示す等温 DSC 比較

要約

アンモニアボランは、材料中の水素の体積および質量密度から考えると水素貯蔵用に有望ですが、まだ対処しなければならない技術課題が残っています。課題のうち最も重要なものは次のとおりです。（1）水素放出速度の向上。（2）水素を脱水素された材料に戻すのに使用する経済的な化学処理経路の発見。当グループは、現在これらの技術課題に集中しています。

謝辞

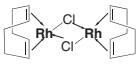
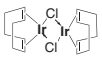
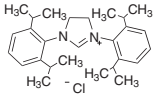
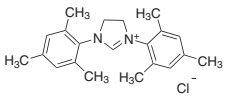
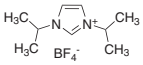
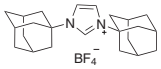
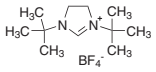
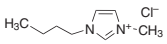
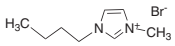
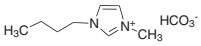
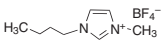
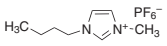
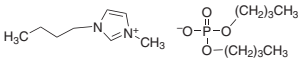
米国エネルギー省、エネルギー効率および再生可能エネルギー、および科学局、基礎エネルギー科学、化学的科学部による本研究への支援に深く感謝いたします。パシフィックノースウェスト国立研究所は、米国エネルギー省のためにバテル社が運営しています。

参考文献

(1) Satyapal, S.; Petrovic, J.; Read, C.; Thomas, G.; Ordaz, G. *Catal. Today* **2007**, *120*, 246. (2) Schubert, D., M. *Borax Pioneer* **2001**, *20*. (3) Shore, S. G.; Parry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6084. (4) Shore, S. G.; Parry, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 8. (5) Parry, R. W.; Schultz, D. R.; Girardot, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1. (6) Weaver, J. R.; Shore, S. G.; Parry, R. W. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1. (7) Baitalow, F.; Baumann, J.; Wolf, G.; Jaenicke-Rossler, K.; Leitner, G. *Thermochim. Acta* **2002**, *391*, 159. (8) Wolf, G.; Baumann, J.; Baitalow, F.; Hoffmann, F. P. *Thermochim. Acta* **2000**, *343*, 19. (9) Wolf, G.; van Miltenburg, J. C.; Wolf, U. *Thermochim. Acta* **1998**, *317*, 111. (10) Baumann, J.; Baitalow, E.; Wolf, G. *Thermochim. Acta* **2005**, *430*, 9. (11) Sit, V.; Geanangel, R. A.; Wendlandt, W. W. *Thermochim. Acta* **1987**, *113*, 379. (12) Komm, R.; Geanangel, R. A.; Liepins, R. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1684. (13) Hu, M. G.; Geanangel, R. A.; Wendlandt, W. W. *Thermochim. Acta* **1978**, *23*, 249. (14) Xu, Q.; Chandra, M. *J. Power Sources* **2006**, *163*, 364. (15) Chandra, M.; Xu, Q. *J. Power Sources* **2006**, *156*, 190. (16) Denney, M. C.; Pons, V.; Hebden, T. J.; Heinekey, D. M.; Goldberg, K. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12048. (17) Chen, Y. S.; Fulton, J. L.; Linehan, J. C.; Autrey, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3254. (18) Bluhm, M. E.; Bradley, M. G.; Butterick, R., III; Kusari, U.; Sneddon, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7748. (19) Wang, J. S.; Geanangel, R. A. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *148*, 185. (20) Gutowska, A.; Li, L. Y.; Shin, Y. S.; Wang, C. M. M.; Li, X. H. S.; Linehan, J. C.; Smith, R. S.; Kay, B. D.; Schmid, B.; Shaw, W.; Gutowski, M.; Autrey, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3578.

バルク供給／スケールアップのご相談は…
ファインケミカル事業部　Tel:03-5796-7340　Fax:03-5796-7345　E-mail:safcjp@sial.com

アンモニアボランベースの水素貯蔵 — 脱水素媒体および触媒

名称	構造	純度（%）	製品番号	価格（円）
Borane ammonia complex	$H_3N–BH_3$	>90	**287717-1G** **287717-10G**	4,500 25,500
脱水素触媒／触媒システム				
Bis(1,5-cyclooctadiene)dirhodium(I) dichloride		98	**227951-500MG** **227951-5G**	22,100 132,400
Bis(1,5-cyclooctadiene)diiridium(I) dichloride		97	**275131-100MG** **275131-500MG**	8,700 18,600
Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)		20.0–22.6% Ni content	**244988-2G**	13,300
N-Heterocyclic Carbene Ligands Kit I	A set of 5 ligand precursors for Ni catalysts; components are listed below		**662232-1KT**	44,000
イオン液体*				
1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolinium chloride**		97	**656623-1G** **656623-5G**	8,400 28,900
1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolinium chloride**		95	**656631-1G** **656631-5G**	8,800 30,600
1,3-Diisopropylimidazolium tetrafluoroborate**		96	**660019-1G** **660019-5G**	6,800 23,700
1,3-Bis(1-adamantyl)imidazolium tetrafluoroborate**		97	**660035-1G**	16,900
1,3-Di-*tert*-butylimidazolinium tetrafluoroborate**		95	**659991-1G** **659991-5G**	8,400 28,900
1-Butyl-3-methylimidazolium chloride		99	**04129-5G-F** **04129-25G-F**	7,100 28,400
1-Butyl-3-methylimidazolium bromide		>98.5	**64133-5G** **64133-25G**	13,000 48,800
1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogen carbonate		>97	**670723-10G** **670723-100G**	19,400 95,400
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate		>97	**91508-5G** **91508-50G** **91508-250G**	10,300 34,000 94,600
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate		>96	**70956-5G** **70956-50G** **70956-250G**	5,600 34,000 95,400
1-Butyl-3-methylimidazolium dibutyl phosphate		>96	**669733-5G** **669733-50G**	18,300 67,800

* その他のイオン液体については、*ChemFiles*™ 2005, Vol. 5, No. 6 および **sigma-aldrich.com** をご覧ください。
** カルベン配位子キット I のコンポーネント

テクニカルサポート　Tel:03-5796-7330　Fax:03-5796-7335　E-mail:sialjpts@sial.com

水素貯蔵材料としての金属ホウ化水素

Dr. Grigorii L. Soloveichik
General Electric Global Research

はじめに

本号の S. Satyapal らによる論文に概略が示されている現在の DOE 目標を満たすために、水素貯蔵用材料は PEM 燃料電池の動作温度（80～120℃）で高い水素量、低い脱水素熱（エネルギー損失を最小限にするため）、および早い水素放出速度を持っていなければなりません。検討中の多くの選択肢の中で、多量の水素を可逆的に放出する固体金属水素化物は、プロセスが単純で動作圧力が低く、比較的低コストであることから、水素貯蔵用の基礎材料として非常に魅力的です。

水素貯蔵分野の初期の研究は、$LaNi_5$ や TiFe のような金属間水素化物に集中していました。これらは、収着／脱離について非常に良好な速度論を示しましたが、水素貯蔵容量は低いものでした（重量比で水素 2 %以下）。軽量金属から多金属組成を作製して容量を増やし、良好な速度を維持しようとする多くの試みは成功しませんでした。

Bogdanovič が、チタン触媒で $NaAlH_4$ の脱離温度が低下し、このプロセスが可逆的になることを見つけたあと、その後の研究の関心は水素化アルミニウム（または alumohydride、alanate）ナトリウム、すなわち $NaAlH_4$ に向けられました [1]。この研究で、錯体金属水素化物を可逆的な水素貯蔵材料として使用できる可能性が示されました。しかし、錯体金属水素化アルミニウム類は、$LiAlH_4$（10.5%）を除いて容量が比較的小さく、分解が複雑であることが、商用化の前に解決しなければならない重大な問題です。アルミニウム水素化物 AlH_3 は 10 重量%の水素を含み、適温でスムーズに 1 ステップで分解しますが、再生は非常に高い圧力（24 Kbar）でのみ可能です [2]。

高い水素含有量（**表 1**）と DOE 目標を満足する可能性を備えた錯体金属ホウ化水素 $M(BH_4)_n$ に、ますます関心が集まっています。その合成と水素貯蔵に関連する特性を、以下簡単に説明します。

一般的な合成法

最初の金属ホウ化水素である $LiBH_4$ は、65 年以上前に Schlesinger と Brown により、エチルリチウムとジボランの反応を使用して合成されました [18]。水素化ホウ素ナトリウム $NaBH_4$ は、ほぼ同じ時期に発見されましたが、その合成はずっと後になって報告されました [19]。$NaBH_4$ は、最も広く商業的に製造されているホウ化水素で、製紙業や繊維工業で使用され、有機合成での還元剤として使用されています [20]。また、他の金属ホウ化水素化合物を合成するための出発原料としても一般的に使用されます。

高圧、高温での元素からの直接合成は、Li、Na、K、Mg、および Ba のホウ化水素化合物について過去に特許出願されています [21]。実用的には、間接的な方法のみが金属ホウ化水素化合物の合成に使用されています。

金属ホウ化水素化合物を作製するには、次の 4 種類の一般的な方法が使用されます。i）金属水素化物へのジボラン B_2H_6 添加、ii）B_2H_6 と金属アルキルまたは金属アルコキシドとの反応、iii）金属水素化物とホウ素化合物との反応、および iv）金属ホウ化水素化合物と他の金属塩（ほとんどの場合ハロゲン化物）との間の交換反応。歴史的には、ジボランを使用する反応が最初に採用されました。Li、Na、Mg の水素化物な

表 1. 金属ホウ化水素化合物の特性

水素化形態	脱水素化形態	水素容量 重量 %	g H_2/L	−ΔH, kJ/mol H_2	分解、温度、℃ 計算値	実測値	参考文献
$LiBH_4$	LiH + B	13.9	93	75	402	470	3,4
2 $LiBH_4$ + MgH_2	3 LiH + MgB_2	11.4		46	225	315	5,6
2 $LiBH_4$ + Al	2 LiH + AlB_2	8.6			188		6
7 $LiBH_4$ + 1.75 Mg_2Sn + 0.25 Sn	Li_7Sn_2 + 3.5 MgB_2	6.3		46	184		4
$NaBH_4$	NaH + B	7.9	85.5	90	609	595	3,4
2 $NaBH_4$ + MgH_2	3 NaH + MgB_2	7.8		62	351		4,7
$Be(BH_4)_2$	Be + 2B	20.8	126	27		123	8
$Mg(BH_4)_2$	Mg + 2B	14.9	113	40		323	3,8,9
$Ca(BH_4)_2$	2/3 CaH_2+1/3CaB_6	9.7	108	75.5		360	10,11
$Ca(BH_4)_2$ + MgH_2	CaH_2+ MgB_2	8.3			159		4
$Zn(BH_4)_2$	Zn + 2B*	8.5				85	12
$Al(BH_4)_3$	Al + 3B*	16.9	121	6		150	13,14
$Sc(BH_4)_3$	ScB_2 +B (?)	13.5				260	15
$Ti(BH_4)_3$	TiB_2 +B*	13.1				25	16
$Mn(BH_4)_2$	Mn + 2B	9.5					–
$Zr(BH_4)_4$	ZrB_2 + 2B (?)	10.7	108			250	17

* ジボランの形成が見られた。

バルク供給／スケールアップのご相談は…
ファインケミカル事業部　Tel:03-5796-7340　Fax:03-5796-7345　E-mail:safcjp@sial.com

どのように金属水素化物が安定であれば、反応（式 1）は金属ホウ化水素化合物に向かってスムーズに進行します。ところが、Be や Al の水素化物のように金属水素化物が不安定であれば、金属アルキルやアルコキシドを使用する必要があります（式 2）。

$$MH_n + n/2\ B_2H_6 \longrightarrow M(BH_4)_n \quad (1)$$

$$Al_2Me_6 + 4\ B_2H_6 \longrightarrow 2\ Al(BH_4)_3 + 2\ BMe_3 \quad (2)$$

アルカリ土類金属のホウ化水素化合物の場合（M=Mg、Ca、Sr、Ba）、B_2H_6 の代わりにアルキルジボランを使用して溶媒なしで反応させ（式 3）、蒸留してホウ化アルキルを除去して純粋な生成物を得ます [22]。

$$MH_2 + 3\ B_2H_2Pr_4 \longrightarrow M(BH_4)_2 + 4\ BPr_3 \quad (3)$$

ジボランは毒性を持ち、引火しやすく、さらに熱安定性が低いために、式 1 および式 2 に基づくプロセスは実用的ではありません。その代わりに、ジボランの in situ 生成を使用するプロセスが開発されました。適切な条件下で金属水素化物（式 4）または alumohydride（式 5）を BF_3 エーテル化合物またはホウ酸アルキル化合物と反応させると、中間体 B_2H_6 を経て金属ホウ化水素化合物が作製されます。

$$4\ LiH + BF_3{\cdot}Et_2O \longrightarrow LiBH_4 + 3\ LiF\downarrow + Et_2O \quad (4)$$

$$LiAlH_4 + B(OMe)_3 \longrightarrow LiBH_4 + Al(OMe)_3 \quad (5)$$

交換反応（式 6）は、二成分の金属ホウ化水素化合物 $M(BH_4)_n$ のほか、ドナー配位子で安定化される複数の金属ホウ化水素錯体の作製に使用される一般的な方法です。

$$MXn + n\ M'BH_4 \longrightarrow M(BH_4)_n + n\ M'X \quad (6)$$

BH_4 基のソースとして、通常 Li または Na のホウ化水素化合物が使用されますが、他の金属（K、Ca、Al）のホウ化水素化合物を使用することもできます。通常、この反応はドナー溶媒（エーテル、アミン）中で起こります。ここで一方または両方の試薬は可溶性ですが、反応生成物の 1 つ（通常アルカリ金属塩化物）は可溶性ではありません。金属ホウ化水素化合物は、溶媒の 1 つまたは 2 つ以上の分子とともに溶媒和物として溶液から単離されます。したがって、このプロセスには脱溶媒和ステップを追加する必要があります。しかし、熱的脱溶媒和（多くの場合、真空中）では、脱溶媒和点より前に H_2 の発生を伴う $M(BH_4)_n$ の分解が生じる場合があります。そのような場合、非溶媒和のホウ化水素をメカノケミストリー的交換反応で（たとえばボールミル粉砕を使用して）作製できます。本号の V. Balema の論文も参照してください。この方法は、蒸留や昇華によって単離できる Be、Al、Zr などのホウ化水素化合物など、揮発性のホウ化水素化合物に非常に便利です [23]。しかし、不揮発性の $M(BH_4)_n$ では、M′ X 副生成物を除去することは非常に困難です。

いくつかの金属ホウ化水素化合物の合成および特性

水素化ホウ素リチウム $_4$（Aldrich 製品番号 **222356**）は、先に述べたすべての合成法を使用して作製されてきました。おそらく、最も実用的な方法は、イソプロピルアミン中で LiCl を $NaBH_4$ と交換反応させることです。

$LiBH_4$ は、密度が 0.68 g/cm^3 の白色の固体です。この物質は 2 種類の結晶変態で存在し（108℃で斜方晶から正方晶に転移）、融点は 278℃です。水と激しく反応して H_2 が生成されますが、乾燥空気中では比較的安定しています。

水素発生を伴う液体 $LiBH_4$ の分解は、320～380℃で始まります（10 気圧の H_2 圧力下では 470℃）[3]。初期の研究では、分解中に水素の 50%だけが放出され、未確認の相の「$LiBH_2$」が形成されたと報告されています [18]。その後の研究で、$LiBH_4$ の分解により、大気圧では水素全体の 80%まで解放され [24]、10 気圧の H_2 圧力では 75%が解放された [3] と報告されています（式 7）。しかし、ごく最近の発表 [25] では、「$LiBH_2$」とおそらく他の中間体の形成（加熱速度が低い場合）が確認されました。

$$LiBH_4 \longrightarrow LiH + B + 3/2\ H_2 \quad (7)$$

水素化ホウ素ナトリウム NaBH$_4$（Aldrich 製品番号 **480886**; **452882**; **452874**; **452173**; **452165**）は、比較的反応性が低い高融点（505℃）の固体です。その塩基性水溶液は、加水分解に対して安定しています。

$NaBH_4$ の製造には、2 種類のプロセスが商用化されています。おそらく最も便利な方法は米国で開発されたホウ酸塩法で、ホウ酸メチルを鉱油中で水素化ナトリウムと反応させるものです（式 8）。この反応は水素圧を必要としませんが、中間体である $Na[HB(OCH_3)_3]$ を溶融して不均化するのに必要な 250～280℃の温度で発生します。反応混合物を水に溶解してイソプロピルアミンで抽出すると、二水化物が得られます。これを真空中で加熱して脱溶媒和すると、純粋な $NaBH_4$ を得ることができます。

$$4\ NaH + B(OCH_3)_3 \longrightarrow NaBH_4 + 3\ NaOCH_3 \quad (8)$$

Bayer が開発したホウケイ酸塩プロセス（式 9）はより安価なホウ素化合物を使用しますが、高温（400～500℃）と水素圧を必要とします。$NaBH_4$ を単離するには、加圧して液体 NH_3 で抽出する必要があります。

$$(Na_2B_4O_7 + 7\ SiO_2) + 16\ Na + 8\ H_2 \longrightarrow 4\ NaBH_4 + 7\ Na_2SiO_3 \quad (9)$$

$NaBH_4$ は、接触加水分解による水素生成に使用できる可能性があるため、これをホウ酸塩 $NaBO_2$ から再生する研究が集中的に行われています。$NaBH_4$ を作製する 30 を超える反応の熱力学解析から、水素化カルシウムを使用すること（式 10）がこのための最も有望な手法であることが示されました [26]。

$$NaBO_2 + 2\ CaH_2 \longrightarrow NaBH_4 + 2\ CaO \quad (10)$$

ベリリウムホウ化水素 Be(BH$_4$)$_2$ は、全水素容量が最大です（表 1）。これは、もともと $BeMe_2$ とジボランとの反応によって作製されましたが [27]、さらに簡便には $BeCl_2$ とアルカリ金属ホウ化水素化合物のメカノケミストリー的交換反応の後、140℃で真空蒸留します [28]。この共有結合化合物は、らせん状の高分子鎖（$BeH_2BH_2BeH_2BH_2$）と末端の二座 BH_4 基で構成されています [29]。Be-BH_4 結合が持つ共有結合性のために、$Be(BH_4)_2$ は揮発性が高く、したがって反応性も非常に高くなっています（空気や湿気と接触すると爆発します）。残念ながら、ベリリウムは毒性が極めて強く、$Be(BH_4)_2$ は反応性が非常に高いため、この材料は分解温度と ΔH_f が低いにもかかわらず、水素貯蔵には適していません。

マグネシウムホウ化水素 $Mg(BH_4)_2$ は、50 年以上前に初めて報告されました [30]。Plešek と Heřmánek は、MgH_2 とジボランとの反応を用いて、非溶媒和のマグネシウムホウ化水素を単離しました（式 1）[31]。Konoplev と Bakulina は、$MgCl_2$ と $NaBH_4$ の交換反応（式 6）によって、非溶媒和の $Mg(BH_4)_2$ を合成したことを報告し、その 2 種類の結晶変態の X 線回折（XRD）パターンを示しました [32]。溶媒を使用しない $Mg(BH_4)_2$ の合成と特性に関する文献データには矛盾があり、その構造を予測する試みも食い違っています。GE GRC の我々のグループは、修正した交換法を使用して、文献 32 で報告されたものとは異なる XRD パターンを持つ $Mg(BH_4)_2$ の 2 つの結晶変態を作製しました。室温で安定な六方相は 185℃で斜方晶相に転移しますが、これも室温で保存できます [33]。どちらの相も、中心の Mg 原子と 4 つの BH_4 ユニットからなる、角を共有する四面体の複雑な網目構造を持っています。$Mg(BH_4)_2$ の示差走査熱量測定結果は、300℃と 376℃の 2 つの吸熱ピーク、および 357℃の 1 つの発熱ピークを示していますが、これは $Mg(BH_4)_2$ の分解、アモルファス MgH_2 の結晶化、および MgH_2 の元素への分解に対応させることができます（式 11）[33]。$Mg(BH_4)_2$ の両方の相の構造と特性は別の場所で発表いたします。

$$Mg(BH_4)_2 \longrightarrow 3\ H_2 + 2\ B + MgH_{2\ (amorph)} \longrightarrow MgH_{2\ (cryst)} \longrightarrow Mg + H_2 \quad (11)$$

カルシウムホウ化水素 $Ca(BH_4)_2$（Aldrich 製品番号 **389986**; **21057**）は、ジボランと水素化カルシウム [34] またはアルコキシド [35] の反応によって作製されてきましたが、ボールミル内 [10] または THF[36] 内での $CaCl_2$ と $NaBH_4$ の間の交換反応の方が簡便な作製方法です。$Ca(BH_4)_2$·2THF 付加体の真空中での脱溶媒和は 190℃で容易に起こります [36]。$Ca(BH_4)_2$ は、密度が 1.12 g/cm³ の不揮発性固体です。この物質は乾燥空気中で完全に安定で、分解せずに水に溶解します。

非溶媒和の $Ca(BH_4)_2$ は、Ca^{2+} イオンが 6 個の四面体 BH_4 基で囲まれ、各 BH_4 基は 3 個の Ca^{2+} イオンと接しているイオン構造を持っています [11]。水素容量は比較的低いにもかかわらず、$Ca(BH_4)_2$ の体積水素密度は、その密度が高いために、$Mg(BH_4)_2$ の体積水素密度と同程度です（表 1）。$Ca(BH_4)_2$ の分解は 360℃で始まりますが、500℃でようやく完了し、式 12 に従って 9.6%の水素を放出します。これは生成熱の計算値に基づいて予測されました [11]。

$$Ca(BH_4)_2 \longrightarrow 2/3\ CaH_2 + 1/3\ CaB_6 + 10/3\ H_2 \quad (12)$$

溶媒がない形態の**亜鉛ホウ化水素 $Zn(BH_4)_2$** は、$ZnCl_2$ と $NaBH_4$ を NaCl との混合物としてボールミル粉砕して作製されました [12]。DSC データによると、非溶媒和の $Zn(BH_4)_2$ は約 95℃で溶融して分解します [12]。分解によって熱が吸収され、ジボランが形成されます（式 13）[12]。

$$Zn(BH_4)_2 \longrightarrow Zn + B_2H_6 + H_2 \quad (13)$$

最初、**アルミニウムホウ化水素 $Al(BH_4)_3$** はトリメチルアルミニウムとジボランを反応させて作製されましたが [18]、$AlCl_3$ と $NaBH_4$ のメカノケミストリー的交換反応のあと、冷却されたトラップ中に目的生成物を真空蒸留する方がはるかに実用的です [37]。$Al(BH_4)_3$ は液体で（融点−64℃）、その構造は低温単結晶 X 線回折によって確認されました [36]。どちらの変態（相転移温度は約 180K）も同じような幾何学的配置、つまり 3 個の二座 BH_4 基によってアルミニウム原子が囲まれ、AlH_2B 面が AlB_3 面と垂直である別々の分子ユニットで構成されています。

$Al(BH_4)_3$ の分解は 150℃で始まり、水素の存在に影響されない一次速度を持っています [14]。計算された生成熱は、ゼロ点エネルギー補正を行った状態で−5.5 kJ/mol H_2 と推定されます [13]。

スカンジウムホウ化水素 $Sc(BH_4)_3$。スカンジウムホウ化水素 $Sc(BH_4)_3$ については、驚くほどほとんど知られていません。溶媒和物の $Sc(BH_4)_3$·2THF や $Sc(BH_4)_3$·DME が知られていますが、これらの錯体を脱溶媒和することはできません。$ScCl_3$ と $LiBH_4$ をボールミル粉砕すると、ラマンスペクトルで 2200〜2500 cm^{-1} の範囲の ν(B-H) の振動を持つアモルファス生成物が得られます [15]。この生成物の分解は 150℃より高い温度で始まり、約 260℃で最大になります [15]。

チタンホウ化水素 $Ti(BH_4)_3$ は、$LiBH_4$ と $TiCl_4$[39] または $TiCl_3$[40] との反応によって作製され（フッ化チタン塩は反応しません）、低温真空昇華によって単離されました。$Ti(BH_4)_3$ は、白色の揮発性固体です。気相での電子回折は、三座の BH_4 基を持つ単量体分子を示しました。その物理的特性に基づくと、チタンホウ化水素結晶内の結合は $Al(BH_4)_3$ の分子結晶と類似しているはずです。$Ti(BH_4)_3$ は熱的に不安定で、20℃で TiB_2、H_2、および B_2H_6 に分解します [16]。

マンガンホウ化水素 $Mn(BH_4)_2$ は、エーテルまたはアミンとの溶媒和物としてのみ単離されました。$Mn(BH_4)_2$·nL の脱溶媒和を試みた結果、分解されて配位子は破壊されました [41]。

ジルコニウムホウ化水素 $Zr(BH_4)_4$ は、$NaZrF_5$ と $ZrCl_4$ を $Al(BH_4)_3$ とアルカリ金属ホウ化水素化合物と組み合わせて使用するメカノケミストリー的合成によって簡便に作製されます [39]。$Zr(BH_4)_4$ の分解によって $ZrB_{2.76\text{-}3.74}$ の組成を持つ固体が作製されます [17]。この生成物の唯一の結晶相は ZrB_2 なので、残りはおそらく非晶質ホウ素です。出発原料と生成物での B:Zr 比の違いは、熱分解中にジボランが放出された可能性を示します。

金属ホウ化水素化合物の熱力学的性質

脱水素化（すなわち水素化の逆反応）の熱は、水素貯蔵材料の非常に重要なパラメーターです。低位発熱量（LHV）の妥当な部分と、80〜120℃で妥当な平衡水素圧を得るために望ましいのは、この値が約 40 kJ/mol H_2 であることです。金属ホウ化水素化合物は長い歴史を持っているにもかかわらず、その熱力学的性質は公開文献の中でごくわずかのデータしか公表されていません [8]。非常に反応性が高く揮発性を持つ化合物の直接的な熱量測定は、極めて難しい課題です。そのため、密度関数理論（DFT）を使用した金属ホウ化水素化合物の熱力学特性の計算が一般的な方法になりました。このような計算は、化合物の結晶構造が知られている（水素原子の座標を含めて）場合にのみ実験データと良い相関を示します。標準的な生成エンタルピー（反応 14 の逆）と脱水素エンタルピー（ΔH_{des}）は、同じ絶対値を持たない場合があるのに注意が必要です。その理由は、$M(BH_4)_n$ の脱水素化と、対応する金属の水素化物または／およびホウ化物の形成が同時に起こることがあるからです（式 7、12、および 14 を比較してください）。$M(BH_4)_n$ の分解エンタルピーについて、既知のデータを表 1 に示します。$M(BH_4)_n$ の生成熱と金属の電気陰性度の間に直線関係があることが提唱されました [15]。脱離温度と ΔH_{des} の推定値の間にもほぼ線形相関があります [15]。

$$M(BH_4)_n \longrightarrow M + nB + 2n\ H_2 \quad (14)$$

金属ホウ化物の生成を使用した金属ホウ化水素化合物の不安定化という非常に有望な概念が、Vajo らによって提唱されました [5]。この概念は、安定なホウ化物（MgB_2,[5] AlB_2[6]）をおそらくリチウム合金（Li_7Sn_2, $Li_{0.3}Mg_{0.7}$）[4, 42] と組み合わせて使用し、ΔH_{des} を効果的に低下させることに基づくものです（式 15〜17）。その代わりに元素としてのホウ素でホウ化物を生成すると、反応エンタルピーが 10〜25 kJ/mol H_2 減少する結果、150〜250℃の分解温度低下につながります（表 1）。分解温度をさらに低下させるために、Mg^{2+} などの陽イオンの

バルク供給／スケールアップのご相談は…
ファインケミカル事業部　Tel:03-5796-7340　Fax:03-5796-7345　E-mail:safcjp@sial.com

代わりに Li^+ の代替を使用することが提案されました [43]。この考えは、$Mg(NH_2)_2$ に似た構造を持つ $LiNH_2$ には有効でしたが [44]、結晶構造が異なると有効ではないことがあります。

$$2\ LiBH_4 + MgH_2 \longrightarrow 2\ LiH + MgB_2 + 4\ H_2 \quad (15)$$

$$2\ LiBH_4 + Al \longrightarrow 2\ LiH + AlB_2 + 3\ H_2 \quad (16)$$

$$7\ LiBH_4 + 1.75\ Mg_2Sn + 0.25\ Sn \longrightarrow 2\ Li_7Sn_2 + 3.5\ MgB_2 + 14\ H_2 \quad (17)$$

水素貯蔵材料としての金属ホウ化水素化合物

$M(BH_4)_n$ を水素貯蔵材料として商用化する前に、この材料の化学的性質について以下の大きな課題を解決しなければなりません。それは、脱水素温度が高いこと、脱水素反応に可逆性が欠如していること、脱水素化と水素化の速度が遅いこと、脱水素中にジボランが発生すること、および最後にホウ化水素のコストが高いことです。これらの検討事項と水素含有量を考慮すると、最も有望な水素貯蔵材料は、リチウム、マグネシウム、カルシウム、およびこれらの配合物のホウ化水素化合物です。一見すると、$Ca(BH_4)_2$ は質量水素貯蔵容量は低くても、体積容量は $LiBH_4$ より高く $Mg(BH_4)_2$ と同程度です（表 1）。

$LiBH_4$ をシリカ粉末と混合（3:1）すると、分解温度が著しく低下することが分かりました [25]。この場合、水素放出は 200℃で始まり、320℃（幅のある脱離ピーク）と 453℃（鋭いピーク）に最大値を持つ 2 段階で起こります。このような触媒作用のメカニズムは、今のところよく分かっていません。上に述べたとおり、ホウ化物が形成されて $M(BH_4)_n$ が不安定になるため、分解点温度は著しく低下します。ところが、観察される温度低下は、熱力学による予測よりかなり低くなっています（表 1）。おそらく、金属ホウ化物形成の反応速度が遅く、金属ホウ化物とホウ素元素の両方を生成する経路が並行して脱水素化が起こっています。

600～700℃での水素とホウ素および Li、Na、Mg、Ba の水素化物との反応によるホウ化水素の生成が、特許文献に記載されています [21]。LiH との反応には 150 bar H_2 が必要ですが、MgH_2 の場合はさらに高い圧力（800 bar）が必要です。LiH と一緒に MgB_2（B の代わりに）を使用すると、水素化の圧力と温度がそれぞれ 100 bar と 300℃に低下します [5]。MgB_2 とナトリウムおよびカルシウムの水素化物との混合物を水素化すると、200 bar、300℃で $NaBH_4$ と $Ca(BH_4)_2$ を合成できます [4]。反応時間は、350 bar、400℃でもむしろ長く（24 時間）なります。

金属ホウ化水素化合物の脱水素化／水素化には、$NaAlH_4$ に対するチタン触媒 [1] のような効果的な触媒はまだ発見されていないことに注意してください（$LiBH_4$ に対するシリカを除く）[25]。$Mg(BH_4)_2$ の分解を可逆的にするだけでなく、Li と Ca のホウ化水素化合物の反応速度を改善するための今後の取り組みは、これらの反応での触媒の開発に集中する必要があります。

参考文献

(1) Bogdanovič, B.; Schwickardi, M. *J. Alloys Compounds* **1997**, *253/254*, 1. (2) Konovalov, S. K.; Bulychev, B. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 172. (3) Stasinevich, D. S.; Egorenko, G. A. *Zh. Neorg. Khim.* **1968**, *13*, 654. (4) Barkhordarian, G.; Klassen, T.; Dornheima, M.; Bormann, R. *J. Alloys Compounds* **2007**, *in press*. (5) Vajo, J. J.; Skeith, S. L.; Mertens, F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3719. (6) Cho, Y. W.; Shim, J.-H.; Lee, B.-J. *Calphad* **2006**, *30*, 65. (7) Czujko, T.; Varin, R. A.; Wronski, Z.; Zaranski, Z.; Durejko, T. *J. Alloys Compounds* **2007**, *427*, 291. (8) Sarner, S. F. *Propellant Chemistry*; 1st ed.; Reinhold Publishing: NY, 1966. (9) Kuznetsov, V. A.; Dymova, T. N. *Russ. Chem. Bull.* **1971**, *20*, 204. (10) Konoplev, V. N., Sizareva, A.S. *Koord. Khim.* **1992**, *18*, 508. (11) Miwa, K.; Aoki, M.; Noritake, T.; Ohba, N.; Nakamori, Y.; Towata, S.-i.; Zuttel, A.; Orimo, S.-i. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 155122. (12) Jeon, E.; Cho, Y. *J. Alloys Compounds* **2006**, *422*, 273. (13) Miwa, K. *J. Alloys Compounds* **2007**, *in press*. (14) Brokaw, R. S.; Pease, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1590. (15) Nakamori, Y.; Miwa, K.; Ninomiya, A.; Li, H.; Ohba, N.; Towata, S.-i.; Zuttel, A.; Orimo, S.-i. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 045126. (16) Volkov, V. V.; Myakishev, K. G. *Izv. Sibirskogo Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* **1977**, 77. (17) Andrievskii, R. A.; Kravchenko, S. E.; Shilkin, S. P. *Inorganic Materials (Translation of Neorganicheskie Materialy)* **1995**, *31*, 965. (18) Schlesinger, H. I.; and Brown, H.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3429. (19) Schlesinger, H. I. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 186. (20) Buchner, W.; Niederprum, H. *Pure & Appl. Chem.* **1977**, *49*, 733. (21) Goerrig, D.: DE1077644, 1957. (22) Koster, R.; (Studiengesellschaft Kohle m. b. H.). DE1080983, 1960. (23) Volkov, V. V.; Myakishev, K. G. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *289*, 51. (24) Fedneva, E. M.; Alpatova, V. I. *Zh. Neorg. Khim.* **1964**, *9*, 1519. (25) Zuttel, A.; Rentsch, S.; Fischer, P.; Wenger, P.; Sudan, P.; Mauron, P.; Emmenegger, C. *J. Alloys Compounds* **2003**, *356–357*, 515. (26) Stasinevich, D. S.; Zhigach, A. F.; Antonov, I. S.; Ul'yanova, N. S. *Zh. Fiz. Khim.* **1976**, *50*, 3109. (27) Burg, A. B.; Schlesinger, H. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3425. (28) Schlesinger, H. I.; Brown, H. C.; Hyde, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 209. (29) Lipscomb, W. N.; Marynick, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2322. (30) Wiberg, E.; Bauer, R. *Z. Naturforsch.* **1950**, *5b*, 397. (31) Plešek, J.; Heřmánek, S. *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1966**, *31*, 3845. (32) Konoplev, V. N.; Bakulina, V. M. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1971**, 159. (33) Rijssenbeek, J., Gao, Y., Soloveichik, G. Hanson, J. C. In *2006 MRS Fall Meeting. Symposium Z: Hydrogen Storage Technologies*: Boston, MA, 2006, p Z2.4. (34) Wiberg, E.; Hartwimmer, R. *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 295. (35) Wiberg, E.; Noth, H.; Hartwimmer, R. *Z. Naturforsch.* **1955**, *10b*, 292. (36) Mikheeva, V. I.; Titov, L. V. *Zh. Neorg. Khim.* **1964**, *9*, 789. (37) Hinkamp, J. B.; Hnizda, V. *Ind. Eng. Chem.* **1955**, *47*, 1560. (38) Semenenko, K. N.; Kravchenko, O. V.; Lobkovskii, E. B. *J. Struct. Chem.* **1972**, *13*, 508. (39) Hoekstra, H. R.; Katz, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2488. (40) Volkov, V. V.; Myakishev, K. G. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1987**, 1429. (41) Makhaev, V. D.; Borisov, A. P.; Karpova, T. P.; Petrova, L. A. *Zh. Neorg. Khim.* **1995**, *40*, 1641. (42) Yu, X. B.; Grant, D. M. and Walker, G. S. *Chem. Commun.* **2006**, 3906. (43) Miwa, K.; Ohba, N.; Towata, S.-i.; Nakamori, Y.; Orimo, S.-i. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 245120. (44) Orimo, S.; Nakamori, Y.; Kitahara, G.; Miwa, K.; Ohba, N.; Noritake, T.; Towata, S. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2004**, *79*, 1765.

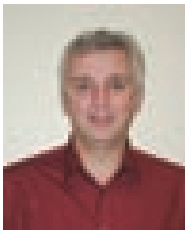
テクニカルサポート　Tel:03-5796-7330　Fax:03-5796-7335　E-mail:sialjpts@sial.com

ホウ素をベースとする水素貯蔵用途向け材料

名称	分子式	水素含有量. 重量. %	特性	純度（%）	製品番号	価格（円）
Lithium borohydride	$LiBH_4$	13.9	Decomposition temp. 470 °C moisture sensitive, toxic	>90	**222356-1G**	3,900
					222356-10G	21,500
					222356-50G	36,400
				>95	**62460-5G-F**	15,700
					62460-25G-F	52,100
Potassium borohydride	KBH_4	7.4	Decomposition temp. 500 °C moisture sensitive, toxic	98	**P4129-100G**	11,000
				99.9	**438472-5G**	5,600
					438472-25G	18,400
				≥98	**455571-5G**	4,300
					455571-100G	12,700
					455571-500G	40,500
				≥97.0	**60080-25G**	5,200
					60080-100G	13,500
Sodium borohydride	$NaBH_4$	10.6	Decomposition temp. 595 °C reacts with water stable in basic aqueous solutions	>98	**452165-100G**	17,600
					452173-100G	12,400
					452173-500G	36,900
				98	**452874-25G**	6,300
					452874-100G	13,900
					452874-500G	37,400
				≥98.5	**452882-25G**	2,700
					452882-100G	5,700
					452882-500G	14,500
					452882-2KG	49,400
				99.99	**480886-25G**	14,100
					480886-100G	39,000
Calcium borohydride bis(tetrahydrofuran) complex	$Ca(BH_4)_2 \cdot 2C_4H_8O$	11.5 (unsolvated)	Decomposition temp. 360 °C (after desolvatation at 190 °C in vacuum) soluble in water without decomposition	>96	**389986-1G**	4,300
					389986-5G	13,900
				>98	**21057-1G-F**	7,600
					21057-5G-F	25,000
Magnesium boride	MgB_2		Stable Used as catalyst/additive	97	**553913-5G**	5,600
					553913-25G	18,400

詳細については、**sigma-aldrich.com/hydrogen** をご覧ください。

水素貯蔵の研究開発での機械的処理



Dr. Viktor P. Balema
Sigma-Aldrich Materials Science

はじめに

水素を固体（水素化物、複合材料、または有機金属構成組織）に貯蔵することは、自動車用、携帯用、その他の用途で便利かつ安全に使用するすばらしい機会をもたらします。残念ながら、現在、市場にあるどの材料もエンドユーザーのニーズを満たしていないため、水素貯蔵に関する研究開発への関心と投資が拡大しつつあります [1, 2]。

本号全体を通じて、この分野の第一線の専門家が、水素貯蔵の応用に関する最新の実験結果やアイデアについて論じます。以下の記事は、これらの報告を補足し、基本および応用水素貯蔵の研究開発 [2] に不可欠であることが示された実験的なアプローチ、すなわち高エネルギーメカニカルミリングを使用した、水素を豊富に含む分子性およびイオン性物質の作成と改質を扱います。

金属水素化物に機械的に誘起された変換

メカニカルミリングは、数百年にわたって固体処理に日常的に使用されてきましたが、その化学的効果についての系統的な研究が始まったのは、比較的最近のことです [3]。機械的合金化またはメカノケミストリーとも呼ばれる、ミリングによる機械的処理は 20 世紀終わりまでに成熟し、金属合金、セラミックス、および複合材料の作成に日常的に使用される実験手法になりました [4]。また、金属水素化物など、水素を豊富に含む固体の作成と処理にも不可欠になりました [2, 4]。

通常、メカノケミストリー的な実験は、グローブボックス内の不活性ガスの中で充填、取り出しが可能な密封容器（**図 1**）の中で遊星ミルまたは振動ミルを使用して行います。

代表的な手順では、純粋な固体や混合物をミリング用ビンに充填し、所定の時間にわたってボールミル粉砕を行います。続いて、材料をビンから取り出し、X 線または中性子回折、マジック角回転固体核磁気共鳴（MAS NMR）、赤外または紫外分光法、熱分析、その他の適切な固体分析技術を使用して調査します。金属水素化物 [5, 6] やその他の固体中の化学プロセスをモニターするのに、MAS NMR が特に有効であることが最近分かったのは注目に値します [7]。

金属水素化物

メカノケミストリー的な手法によって、固体状態の金属水素化物の中で生じる可能性のある化学プロセスを発見できるようになりました。アルミニウムおよびホウ素ベースの水素化物が固体状態にあるときの化学的性質は、溶液中での化学的性質と同様にとても豊かであることが分かりました。たとえば、アルカリ金属水素化アルミニウムを二成分のアルカリ金属水素化物と一緒にボールミル粉砕すると、ヘキサヒドロアルミナート（アルミン酸六水素化物）を簡便に作成できますが、これに湿式化学合成法を利用するのはほとんど不可能です。

図 1. 遊星ミル Pulverisette 5 / 4, Fritsch（上）およびシェーカーミル Spex 8000M（下）　画像はメーカー提供による。

さらに、金属（アルミニウムまたはホウ素）水素系での多くの化学反応は、実際には液相を必要とせず、溶媒のない状態でうまく起こることが明らかになりました（式 1〜6）。

$$MH + AlH_3 \longrightarrow MAlH_4 \quad (1)^{8,9}$$

$$2MH + 2Al + 3\,H_2 \longrightarrow 2MAlH_4 \quad (2)^{10,11}$$

$$MAlH_4 + 2MH \longrightarrow M_3AlH_6 \quad (3)^{12,13}$$

$$M_3AlH_6 + 2AlH_3 \longrightarrow 3MAlH_4 \quad (4)^{8,9}$$

M = Li, Na

$$TiCl_3 + 3LiBH_4 \longrightarrow Ti(BH_4)_3 + 3LiCl \quad (5)^{14}$$

$$UCl_4 + 4LiBH_4 \longrightarrow U(BH_4)_4 + 4LiCl \quad (6)^{14}$$

メカノケミストリー的手法は、アルカリ金属水素化アルミニウムやマグネシウム水素化物に Ti 塩をドーピングする際に形成されるチタン化学種の同定にも役立ちました（式 7、8）[15-17]。メカノケミストリー的研究のその他の成果は、室温でメカニカルミリングしたときに、$LiAlH_4$ が Ti 触媒により分解されるのが発見されたことです [18]。

$$nMAlH_4 + TiCl_n \longrightarrow nMCl + Al + TiAl_3 + [TiH]_x(\text{traces}) + H_2 \quad (7)^{15,16}$$

M = Li, Na; n = 3,4

$$MgH_2 + TiCl_3 \longrightarrow MgCl_2 + TiH_2 \quad (8)^{17}$$

金属水素化物とホウ素水素化物の固体状態での反応性についての基礎研究と平行して、二成分および複合金属水素化物（式 9〜12）のほか、非常に毒性の強いジボランなどの低分子量ガスの作成に溶媒を使わないメカノケミストリーを使用して、成功を収めてきました（式 13）。後者は、アルカリ金属ホウ化水素や遷移金属塩が関与する、その他の機械的に誘起されたプロセスの副生成物として形成することもできます [14]（その他の例については、11 ページの G. Soloveichik 氏の論文を参照してください）。

$M + H_2 \longrightarrow MH_x$ (9)[19]

M = Mg, Ti, Zr, Nb x=1–2

$MgCl_2 + 3LiAlH_4 \longrightarrow LiMg(AlH_4)_3 + 2LiCl$ (10)[20]

$3LiAlD_4 + AlCl_3 \longrightarrow 4AlD_3 + 3LiCl$ (11)[21]

$MgH_2 + Co \longrightarrow MgCoH_5$ (12)[22]

$2NaBH_4 + SnCl_2 \longrightarrow 2NaCl + Sn + 2H_2 + B_2H_4$ (13)[14]

金属合金、アミド、窒化物、およびナノ材料が関与するその他多くの機械的に誘起された変換が、過去 10 年間に数多く発表されました。本号は紙幅が限られているため、それらについては別の機会に論じることにします。

メカノケミストリー的反応のメカニズム

これまでの段落をざっとお読みいただくだけでも、スチールまたはセラミック製ボールの間に挟まれ、密封されたビンの中で衝突する結晶性固体に生じる可能性のある固体状態のプロセスが極めて多様性に富み、複雑であることが十分実感いただけたかと思います。実際、高エネルギーボールミル粉砕によって、亀裂、微細孔、転位、空孔、新たな表面、グレイン、双晶境界、その他多種多様な欠陥が生じます。長時間にわたってミル粉砕すると、材料の結晶性が破壊されて、全体的または部分的にアモルファス化することもあります[23]。機械的応力の下で結晶性固体物質が変化する場合は弾性変形から始まりますが、これは負荷が取り除かれると消滅します。ところが、負荷が増加すると弾性変形は不可逆的な塑性変形に変わり、その後、材料の破砕および／またはアモルファス化が生じます。材料表面に直交する垂直応力下で発生する脆性破砕とは対照的に、通常、塑性変形は表面に平行なせん断応力の下で発生します。(**図 2**)。

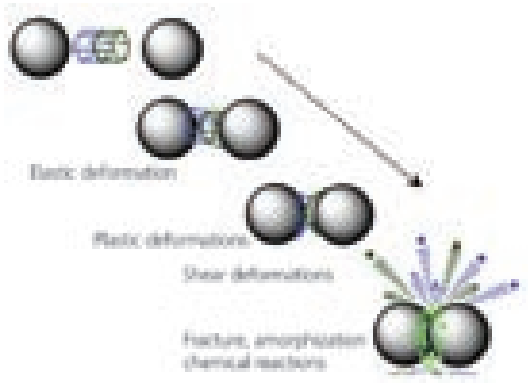


図 2. ボールミル内で衝突するボールの間に挟まれた材料の変化

したがって、メカニカルミリングの物理化学的な成果には、結晶性の破壊、新たな表面の生成、物質移動 (混合) などがあります。

ボールミル粉砕によって水素に対する金属の反応性が高められる主な要因は、新たな表面が絶え間なく形成されたり物質が移動したりすることです。(式 9)。同時に、先ほど論じた固体対固体の反応や**図 3** に示す他の分子性またはイオン性固体での変換の原因は、これらの成果のみではあり得ません[24-26]。

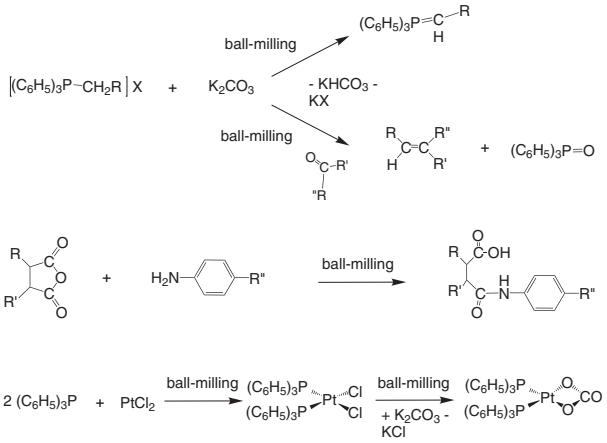


図 3. 有機固体および有機金属固体の機械的に誘起された反応

これらの研究によって、分子性およびイオン性固体中のメカノケミストリー的反応は、温度が原因となるプロセスではないことが明らかになりました。多くの場合、ミル粉砕中の材料の温度上昇は、融点や分解点をはるかに下回っています[24-26]。さらに、市販されている Spex タイプシェーカーミルでのボールミル粉砕プロセスの理論解析から、温度効果は中程度 (～60℃) であることが分かりました。同じ研究によれば、衝突する 2 個のボールに挟まれた固体内に生じる圧力は、数 GPa[27, 28] にも達することがあり、純粋な超高圧で活性化されるプロセスが容易に起こります[29]。

機械的に誘起された化学反応の性質について、アントラセンの光化学的二量化からそのほかいくつかの洞察が得られます (**図 4**)。この反応は溶液中では容易に生じますが、固体状態では結晶内のアントラセン分子の向きが好ましくないために生じません。結晶質のアントラセンに最大 10 GPa の高い静水圧を加えても、光化学反応は観察されません。しかし、外圧とせん断応力を組み合わせると、光化学反応が起こるようになります。おそらく、高圧とせん断応力を組み合わせることで、分子間の距離が縮まるだけでなく固体中の分子の向きが変わって反応が起こるようになります[30, 31]。

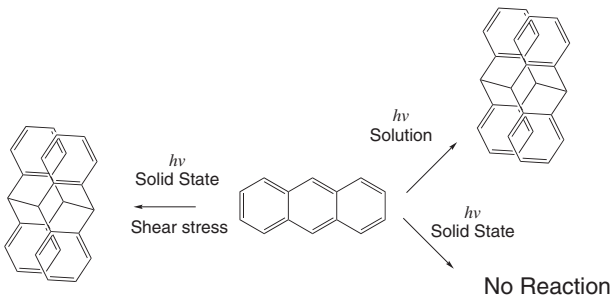


図 4. アントラセンの光化学的二量化

バルク供給／スケールアップのご相談は…
ファインケミカル事業部　Tel:03-5796-7340　Fax:03-5796-7345　E-mail:safcjp@sial.com

結論として、メカノケミストリーは新規材料の作成だけでなく、溶液を使わない状態で固体内に生じ得る化学変換の研究にも極めて有用なツールであることが判明しました。メカノケミストリー的現象の正確なメカニズムは個別に決定する必要がありますが、固体中のメカノケミストリー的プロセスは、主としてミル粉砕中に材料内に発生する構造の変化と高い圧力によって起こると考えられます。結晶構造、格子エネルギー、および化学反応性によって、そのようなプロセスが生じるのに必要なエネルギー入力の大きさが決まります。

参考文献

(1) Hydrogen Posture Plan, the U.S. Department of Energy, 2006. (2) http://www.hydrogen.energy.gov/annual_progress06.html (3) Heinicke, G., *Tribochemistry*; Academie Verlag: Berlin, 1984. (4) Suryanarayana, C. *Progr. Materials Sci.* **2001**, *46*, 1. (5) Bowman, R. C.; Hwang, S.-J. *Material Matters* **2007**, *Vol 2 No 2*, 29. (6) Balema, V. P.; Balema, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1310. (7) Minkel, J. R. *New Scientist* **2002**, *174*, 18. (8) Dymova, T. N.; Aleksandrov, D. P.; Konoplev, V. N.; Silina T.; Kuznetsov, N. T. *Russian J. Coord. Chem.* **1993**, *19*, 491. (9) Chaudhuri, S.; Graetz, J.; Ignatov, A.; Reilly, J. J.; Muckerman, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11404. (10) Bellosta von Colbe, J. M.; Felderhoff, M.; Bogdanovič, B.; Schüth, F.; Weidenthaler, C. *Chem. Commun.*, **2005**, 4732. (11) Kojima, Y.; Kawai, T.; Haga, T.; Matsumoto, M.; Koiwai, A. *J. Alloys Compds.* **2007**, On the web 7 February 2007 (12) Hout, J.; Boily, S.; Gunther, V.; Schulz, R. *J. Alloys Compds.* **1999**, *283*, 304. (13) Balema, V. P.; Pecharsk, V. K.; Dennis, K. W. *J. Alloys Compds.* **2000**, *313*, 69. (14) Volkov, V. V.; Myakishev, K. G. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *289*, 51. (15) Balema, V. P.; Wiench, J. W.; Dennis, K. W.; Pruski, M.; Pecharsky, V. K. *J. Alloys Compds.* **2001**, *329*, 108. (16) Herberg, J. L.; Maxwell, R. S.; Majzoub, E. H. *J. Alloys Compds.* **2005**, *417*, 39. (17) Charbonnier, J.; de Rango, P.; Fruchart, D.; Miraglia, S.; Pontonnier, L.; Rivoirard, S.; Skryabina, N.; Vulliet, P. *J. Alloys Compds.* **2004**, *383*, 205. (18) Balema, V. P.; Dennis, K. W. ; Pecharsky, V. K. *Chem. Commun.* **2000**, 1665. (19) Chen, S.; Williams, *J. Materials Science Forum 225/227*; TransTech Publications Inc.: Stafa-Zurich, 1996; p 881. (20) Mamathab, M.; Bogdanovič, B.; Felderhoff, M.; Pommerin, A.; Schmidt, W.; Schüth, F.; Weidenthaler, F. *J. Alloys Compds.*, **2006**, *407*, 78. (21) Brinks, H. W., et al. *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 25833. (22) Chen J., *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 5829. (23) Balema, V. P.; Wiench, J. W.; Dennis K. W.; Pruski M.; Pecharsky V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6244. (24) Balema, V. P.; Wiench, J. W.; Dennis, K. W.; Pruski, M.; Pecharsky, V. K. *Chem. Commun* **2002**,1606. (25) Boldyrev, V. V. *Reactivity of Solids: Past Present and Future*; IUPAC and Blackwell Science Ltd.: Oxford, 1996. (26) Takacs, L. *Progr. Materials Sci.* **2002**, *47*, 355. (27) Maurice, D. R.; Courtney T. H., *Metall. Trans. A,* **1990**, *21*, 286. (28) Koch, C. C., *Int. J. Mechanochem. Mech. Alloying,* **1994**, *1*, 56. (29) *High Pressure Molecular Science, NATO Science Series, E358*; Ed. Winter R.; Jonas J.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London, 1999. (30) Oehzelt, M.; Resel R. *Phys. Rev. B.* **2002**, *66*, 174104. (31) Politov, A. A.; Fursenko, B. A.; Boldyrev, V. V. *Doklady Phys. Chem.* **2000**, *371*, 28.

水素貯蔵用途向け研究キット

シグマ アルドリッチは、研究スケールでの実験の設計を支援するために、水素貯蔵用途向け製品を集めてグループ化しました。これらの「バーチャルキット」は、グループ特価で提供されます。注文は、指定されたキット番号で製品グループを要求するだけの簡単なものです。これらの各「バーチャルキット」に割り当てられたコンポーネントは、別々のユニットとして配送されることにご注意ください。* これらのコンポーネントは、必要に応じて製品番号によって別々に注文することもできます。

研究用水素貯蔵材料 — 686093-1KT*（98,800 円）

以下に挙げた研究用水素貯蔵材料は、10 g 単位で提供されます。水素含有量、XRD プロット、および金属純度のデータが、すべてのコンポーネントについて用意されています。

名称	分子式	水素含有量（重量%）	純度（%）	製品番号	価格（円）
Lithium amide	$LiNH_2$	8.7	>95	**686050-10G**	4,200
Sodium amide	$NaNH_2$	5.1	>95	**686042-10G**	4,300
Lithium nitride	Li_3N		>95	**399558-10G**	8,800
Lithium aluminum hydride	$LiAlH_4$	10.5	>97	**686034-10G**	4,200
Sodium aluminum hydride	$NaAlH_4$	7.4	>97	**685984-10G**	8,400
Lithium hydride	LiH	12.6	>95	**201049-10G**	8,200
Sodium hydride	NaH	4.1	>95	**223441-10G**	5,600
Calcium hydride	CaH_2	4.7	>95	**213322-10G**	4,000
Lithium borohydride	$LiBH_4$	13.9	>95	**686026-10G**	21,100
Sodium borohydride	$NaBH_4$	10.6	>95	**686018-10G**	8,700
Borane-ammonia complex	$H_3N–BH_3$	19.5	>95	**287717-10G**	25,500
Magnesium hydride	MgH_2	7.6	98	**683043-10G**	6,800

水素貯蔵研究用触媒 — 686107-1KT*（44,200 円）

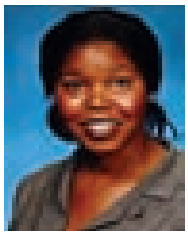
以下に挙げた水素貯蔵研究用触媒は、1 g 単位で提供されます。XRD および金属純度のデータが、すべてのコンポーネントについて用意されています。

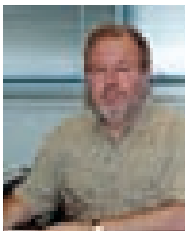
名称	分子式	水素含有量（重量%）	純度（%）	製品番号	価格（円）
Niobium(V) oxide	Nb_2O_5		99	**208515-1G**	4,200
Titanium(III) chloride	$TiCl_3$		99	**686085-1G**	6,500
Titanium(II) hydride	TiH_2	4.0	98	**686069-1G**	4,300
Zirconium(II) hydride	ZrH_2	2.1	99	**208558-1G**	4,100
Vanadium(III) chloride	VCl_3		97	**208272-1G**	4,200
Scandium(III) chloride	$ScCl_3$		99	**686077-1G**	26,300

これらの材料および関連する他の材料について詳細は、**sigma-aldrich.com/hydrogen** をご覧ください。
* 製品は、単一パッケージでは出荷されません。

テクニカルサポート　Tel:03-5796-7330　Fax:03-5796-7335　E-mail:sialjpts@sial.com

空気に反応しやすい金属水素化物に対する保護コーティングのナノアーキテクチャー





Dr. Tabbetha Dobbins, Vimal Kamineni, and Dr. Yuri Lvov
Institute for Micromanufacturing, Louisiana Tech University

はじめに

水素貯蔵材料は、水素イオン交換膜燃料電池のエネルギー源として使用される、H_2 ガスの安全な車載貯蔵手段と考えられています。水素の貯蔵には [1]、アルミニウム容器内での高圧貯蔵 [2]、金属水素化物への化学吸着 [3]、炭素ベース材料への物理吸着など、様々な方法があります [4]。金属水素化物は、H_2 ガスを閉じ込める担体として体積が小さく、穏やかな条件下で H_2 を脱離する点で有望なため、最も実現可能性の高い方法の 1 つと考えられています。

金属水素化物は、格子に水素アニオン（H^-）を含む 1 種以上の金属からなる化合物です。合成できる金属水素化物は膨大な数に上りますが、大きな関心が持たれているのはより軽い金属水素化物です（水素の重量%は、金属水素化物の分子量が減少するにつれて増加します）。これらの軽金属水素化物の中で、水素化アルミニウムナトリウム（$NaAlH_4$, Aldrich 製品番号 **357472**）、水素化アルミニウムリチウム（$LiAlH_4$, Aldrich 製品番号 **199877**）、水素化リチウム（LiH, Aldrich 製品番号 **201049**）、および水素化ナトリウム（NaH Aldrich 製品番号 **223441**）は、大きな水素の質量貯蔵容量を持ちますが、空気中や多湿環境での反応性も高くなっています [5]。

筆者らの研究は、金属水素化物を空気や湿気から保護すると同時に水素ガスを放出できる、半透明の「スマートな」ナノ薄膜の開発によって、水素エネルギー経済に強い影響を及ぼします。次世代のこのような膜は、触媒を水素化物粒子の表面に制御しながら放出するための触媒金属を埋め込んだものになる可能性があります。この触媒金属は、脱水素化反応を促進することが知られています [6]。筆者らが使用した金属水素化物を封入するためのナノ薄膜は、多層静電気自己組織膜です。

多層薄膜は、それぞれが厚さ約 2 nm の高分子電解質層からなります [7, 8]。多層自己組織化手法を使用して、平面上およびコロイド粒子にコンフォーマルな多層ナノ薄膜を堆積できます。膜は、コーティングされる表面に存在するポリカチオンとポリアニオン間のクーロン引力によって成長できます。代表的な自己組織化の作動媒体は、水、またはアセトンと水の混合物です [9]。ところが、水と反応しやすい金属水素化物をコーティングするための溶媒として水を使用することはできません。金属水素化物には、膜の自己組織化のための溶媒として純粋なホルムアミドを使用しました [10]。

多層自己組織化

ナノ薄膜の多層静電気自己組織化コーティングは、ホルムアミドを作動媒体として使用し、水素化アルミニウムナトリウム粉末上に行いました。ポリアニオンは、スルホン化ポリスチレン [(PSS) (MW 70,000) (Aldrich 製品番号 **243051**)] であり、ポリカチオンは、ポリアリルアミン塩酸塩 [(PAH) (MW 15000) (Aldrich 製品番号 **283223**)] です。**図 1** に、水素化アルミニウムナトリウム上の多層自己組織化 PSS および PAH 膜を模式的に示します。コロイド状水素化アルミニウムナトリウムに堆積させる場合は、粉末を 20 mg/mL の濃度でホルムアミド中に懸濁させました。自己組織化には、2 mg/mL の濃度の PSS および PAH を以下の方法でコロイド状懸濁液に加えました。ホルムアミド中の被覆されていない水素化アルミニウムナトリウムの表面電荷は、プラスです。そこで、ホルムアミド懸濁液に含まれた水素化アルミニウムナトリウム粒子を最初に 15 分間ポリアニオン（PSS）にさらし、次にポリカチオン（PAH）に 15 分間さらしました。

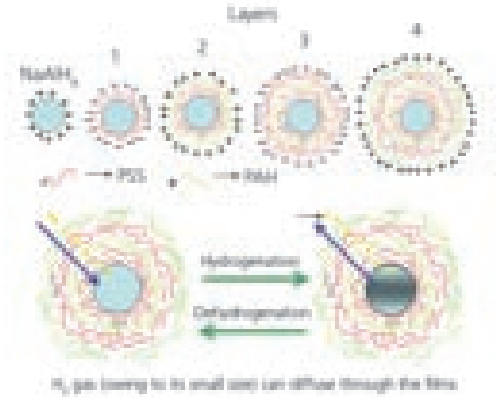


図 1. 水素化アルミニウムナトリウム上の高分子膜の成長

それぞれにさらした（それぞれの膜層が堆積した）後、遠心分離によって粒子を懸濁液から取り除き、ホルムアミド中で 15 分間すすぎました。それぞれの高分子電解質にさらしてホルムアミドですすいだ後、ゼータ電位（Zetaplus、BIC）を測定して表面電荷が交互に変化することを観察しました。**図 2** に、使用した多層自己組織化アプローチの処理ステップを模式的に示します。2 層の PSS と PAH の二重層（合計 4 層）が水素化アルミニウムナトリウム粒子表面上に堆積されるまで、この処理ステップを繰り返しました。

バルク供給／スケールアップのご相談は…
ファインケミカル事業部　Tel:03-5796-7340　Fax:03-5796-7345　E-mail:safcjp@sial.com

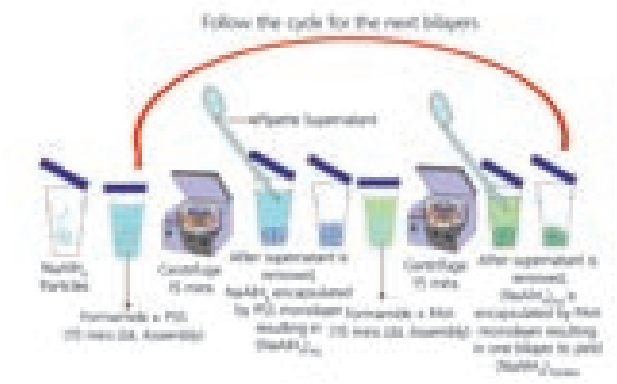


図 2. 水素化アルミニウムナトリウム上への「スマートな」ナノ薄膜コーティング処理

多層自己組織化中に、交互に帯電した高分子電解質がうまくコロイド粒子表面に積層したことを示す 1 つの重要な指標は、ゼータ電位測定（Zetaplus、BIC）を使用して得られる表面電荷の交互変化測定値です。**図 3** に、それぞれの高分子電解質層が水素化アルミニウムナトリウム上に堆積した後のこの表面電荷の反転を示します。筆者らのプロセスでは、ホルムアミドですすぐステップの後で表面電荷を測定しました。PSS はポリアニオンであり、最初の積層の後に得られるゼータ電位の読み取り値は−60 mV です。PAH はポリカチオンであり、最初の積層の後に得られるゼータ電位の読み取り値は +16 mV です。PSS の後に PAH が続く 2 番目の二重層の表面電荷の読み取り値は、それぞれ−75 mV と +16 mV です。

多層自己組織化手法のその他の特徴は、平面やコロイド粒子表面上に堆積される可能性のある、様々な高分子電解質層の合計厚さを制御する上での多様性です。シリカやチタニアの無機質クレー薄片とナノ粒子も、多層自己組織化を利用してコロイド粒子上に堆積できる可能性があります。著者らの研究では、保護特性を持つと同時に、空気や湿気がそれらと反応しやすい金属水素化物と相互作用するのを防ぐ能力を持つ膜を開発するために、多層手法の多様性を探求し、それによって、これらの材料の製品寿命を延長します。

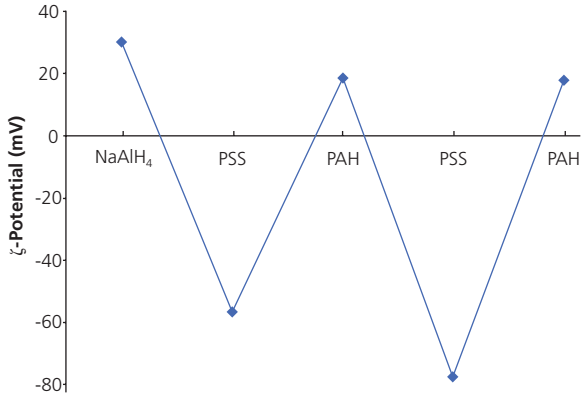


図 3. PSS および PAH の上塗り膜（2 層の高分子二重層）を持つ水素化アルミニウムナトリウムのゼータ電位測定結果

水素化物の保護膜

2 層の PSS/PAH 二重層を持つ水素化アルミニウムナトリウム粒子を注意して乾燥させ、エネルギー分散分光法（EDS）機能を備えた FESEM を用いて撮像しました。**図 4**（左）の SEM 画像は、PSS/PAH のオーバーレイ膜を持つ 1 個の水素化アルミニウムナトリウム粒子を示しています。炭素のエネルギー分散 X 線マッピング（図 4、右）は、水素化アルミニウムナトリウム粒子を覆う高分子膜のコンフォーマルな被覆を示しています。水素化アルミニウムナトリウム粒子とホルムアミド作動溶媒の間に反応が生じなかったことを確認するために、被覆されていない水素化アルミニウムナトリウム粒子をホルムアミドに 24 時間浸漬した後、X 線回折（XRD）を測定しました。**図 5** は、$NaAlH_4$ の結晶学的ピークが $NaAlH_4$ と一致していることを明確に示しています（赤色マーカーで表示）。2θ=28° 未満で見られる小さなピークは、XRD 測定中に水素化アルミニウムナトリウムを保護するのに使用したカプトンテープによるものです。

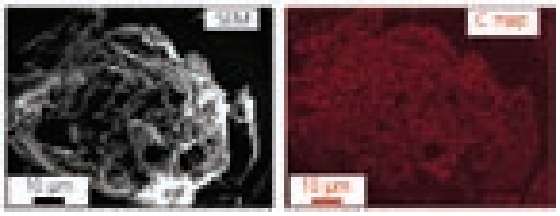


図 4. 水素化アルミニウムナトリウムへの炭素（ナノ薄膜より）の SEM および X 線マッピング

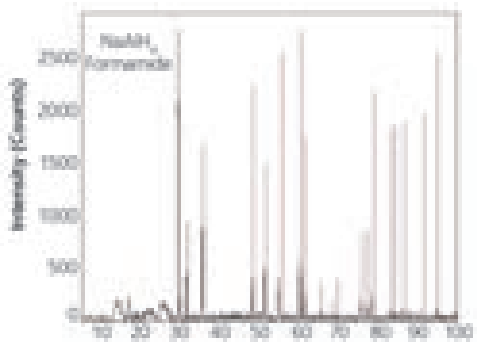


図 5. 作動溶媒であるホルムアミドに 24 時間浸漬した後の $NaAlH_4$ の X 線回折

このように、反応性が高く腐食しやすい水素化物をスマートな高分子電解質膜の中に封入して、空気や湿気から保護できます。**図 6a** は、PSS および PAH 膜が完全かつ均等に被覆されていることを明確に示しています（水性作動溶媒から平面上に堆積）。この膜には、ほこり粒子が混入したことによる表面欠陥がありますが、これは 1 ミクロン未満の粒子をろ過して溶媒から除去できます。H_2、O_2、および H_2O ガスに対する PSS および PAH 膜の安定性と透過性を試験する研究を進めており、暫定的に得られた結果は期待の持てるものです。

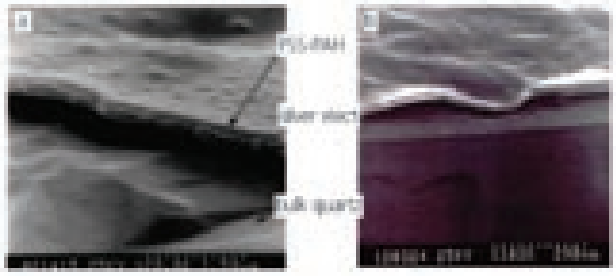


図 6. (a) 銀 QCM 上の (PSS/PAH) 6 多層構造 (b) PAH と交互に積層したモンモリロナイトクレー

将来の展望

純粋な有機高分子膜は、それほど密に充填されないことがあるため、空気を透過しない膜を形成するための代替として、無機質粒子をオーバーレイ膜の中に導入する案があります。コロイド粒子を覆う透過性の低い膜を、モンモリロナイトクレーの薄片や TiO_2 と SiO_2 の無機質ナノ粒子などのナノ材料から作製できる可能性があります。

クレーコーティング

厚さ 1 nm、断面 500 nm のモンモリロナイトクレー薄片を使用して、空気や湿気に敏感な金属水素化物をコーティングすることができます。**図 6b** に、ポリカチオン (PAH) と交互に積層して、Si 担体上に 3.2 nm の二重層を形成したモンモリロナイト (表面電荷はマイナス) を示します [11, 12]。モンモリロナイトのクレー薄片を使用して、非常に密な有機－無機多層網目構造を構築できます。このようなクレー /PAH 膜 (図 6b) は、PSS/PAH 膜 (図 6a) と比較して、表面欠陥がないように見えます。これらの多層膜の内部構造は紙張子に似ており、気体は充填上の欠陥によってできた微細孔を通って透過することによってのみ拡散します。一般に、そのような多層構造は有機膜よりはるかに低い透過性を持ちます。自己組織化条件を様々に変えることによって、充填欠陥を制御して透過性を調整できる見込みがあります。

ナノ粒子コーティング

水と反応しやすい金属水素化物を、無機質のナノ粒子と有機高分子膜で交互にコーティングすることもできます。**図 7** は、250 nm のコロイド状ラテックス粒子と 40 nm のシリカ粒子が PSS/PAH で交互に組織化したコーティングを明示しています [13]。コーテイングされていないコロイド状ラテックス粒子と、シリカをコーティングしたラテックス粒子を図 7 に示します。このような膜が持つ保護特性は、ニフェジピンを光化学反応に対して安定化させる、同じような構造を持つ膜の能力によって実証されます。

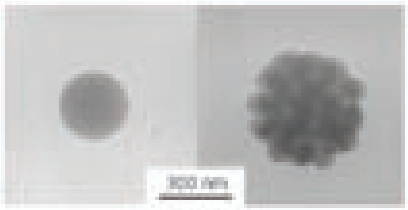


図 7. 直径 250 nm のラテックス粒子の被覆されていない状態 (左) と、40 nm のシリカ粒子シェルで被覆された状態 (PAH/PSS/PAH/ シリカ) (右)

参考文献

(1) Zuttel, A. *Materials Today* **2003**, *6*, 24. (2) Fichtner, M. *Advanced Engineering Materials* **2005**, *7*, 443. (3) Sandrock, G. D.; Snape, E. *ACS Symposium Series* **1980**, 293. (4) Meregalli, V.; Parrinello, M. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **2001**, *72*, 143. (5) Gross, K. *G-CEP Hydrogen Workshop*, April 14–15, **2003**. http://gcep.stanford.edu/events/workshops_hydrogen_04_03.html (accessed Feb. 23, 2007). (6) Bogdanovič, B.; Schwickardi, M. *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, *253*, 1. (7) Lvov, Y.; Ariga, K.; Onda, M.; Ichinose, I.; Kunitake, T. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *146*, 337. (8) Decher, G. *Science* **1997**, *227*, 1232. (9) Kuila, D.; Tien, M.; Lvov, Y.; McShane, M.; Aithal, R.; Singh, S.; Potluri, A.; Kaul, S.; Patel, D.; Krishna, G. *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering* **2004**, *5593*, 267. (10) Kamineni, V.; Lvov, Y. M.; Dobbins, T. A. *Langmuir* Submitted. (11) Lvov, Y.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T. *Langmuir* **1996**, *12*, 3038. (12) Tang, Z.; Kotov, N. A.; Magonov, S.; Ozturk, B. *Nature Materials* **2003**, *2*, 413. (13) Lu, Z.; Prouty, M. D.; Quo, Z.; Golub, V. O.; Kumar, C.S.S.R.; Lvov, Y. M. *Langmuir*, **2005**, *21*, 2042.

謝辞

本研究は、全米科学財団の材料研究部門 (契約番号：DMR-0508560) より援助を受けました。

バルク供給／スケールアップのご相談は…
ファインケミカル事業部　Tel:03-5796-7340　Fax:03-5796-7345　E-mail:safcjp@sial.com

水素貯蔵用途向け金属水素化物

名称	分子式	水素含有量（重量%）	特性	純度（%）	製品番号	価格（円）
Calcium hydride	CaH_2	4.7	Decomposition temp. ~600 °C moisture sensitive	99.99	**497355-2G** **497355-10G**	23,700 18,300
				99.9	**558257-10G**	15,300
				95	**213322-100G** **213322-500G**	9,600 33,600
Lithium hydride	LiH	12.6	Decomposition temp. 720 °C moisture sensitive	95	**201049-5G** **201049-100G** **201049-500G**	4,700 15,700 51,000
Lithium aluminum hydride	$LiAlH_4$	10.5	Decomposition temp.: 150–175 °C (step 1) 180–224 °C (step 2) > 400 °C (step 3) extremely moisture sensitive	95	**199877-10G** **199877-25G** **199877-100G** **199877-1KG**	2,900 4,700 11,100 61,400
				>97	**62420-10G-F** **62420-50G-F** **62420-250G-F**	5,900 15,900 56,500
Sodium aluminum hydride	$NaAlH_4$	7.4	Decomposition temp.: 210–250 °C (step 1) 250–300 °C (step 2) > 400 °C (step 3) extremely moisture sensitive	97	**685984-10G**	8,400
				>90	**357472-25G**	12,200
Sodium hydride	NaH	4.1	Decomposition temp. 800 °C moisture sensitive	95	**223441-10G** **223441-50G** **223441-250G** **223441-1KG**	5,600 11,600 44,000 141,200
Titanium(II) hydride	TiH_2	4.0	Decomposition temp. 450–550 °C (step 1) 550–650 °C (step 2)	98	**209279-100G** **209279-500G**	10,000 46,100
Zirconium(II) hydride	ZrH_2	2.1	Decomposition temp. 600 °C	99	**208558-100G**	13,600

窒素をベースとする水素貯蔵用途向け材料

名称	分子式	水素含有量（重量%）	特性	純度（%）	製品番号	価格（円）
Ammonia	NH_3	17.6		99.99	**294993-170G**	国内販売なし
Lithium amide	$LiNH_2$	8.7	Decomp. to Li_2NH >350 °C moisture sensitive	95	**213217-5G** **213217-100G** **213217-500G**	4,800 8,900 31,100
Sodium amide	$NaNH_2$	5.1	Decomp. 500 °C moisture sensitive	95	**71260-100G**	5,900
				95	**432504-25G** **432504-100G** **432504-500G**	3,100 5,700 10,100
				>90	**208329-50G** **208329-250G**	3,900 5,200
Aluminum nitride	AlN		Moisture sensitive	>98	**241903-50G** **241903-250G**	4,900 17,700
Calcium nitride	Ca_3N_2		Air/moisture sensitive	95	**415103-25G** **415103-100G**	8,100 22,700
Lithium nitride	Li_3N		Can be hydrogenated to Li_2NH and $LiNH_2$	95	**399558-5G** **399558-25G**	5,300 18,800
Magnesium nitride	Mg_3N_2		Air/moisture sensitive	>99.5	**415111-10G** **415111-50G**	5,300 17,100

詳細については、**sigma-aldrich.com/hydrogen** をご覧ください。

テクニカルサポート　Tel:03-5796-7330　Fax:03-5796-7335　E-mail:sialjpts@sial.com

HYDRNOL™ の紹介：水素の有機液体貯蔵

Dr. Esmaeel D. Naeemi, Dr. Dan Graham, and Barton F. Norton
Asemblon, Inc.

はじめに

水素経済と、燃料をきれいに燃やす内燃機関や高効率燃料電池を積んだ乗用車やトラックでの水素経済の展望について多くの議論が行われてきました。カリフォルニア [1-3]、アイスランド [4-6]、およびノルウェー [7-9] はすべて、未来の自動車が水素燃料供給所を利用できる水素ハイウェーを公約しています。

ガソリンとは異なり、水素は宇宙に豊富に存在し、再生可能なエネルギー源から生成できます。ところが、水素は宇宙で最も軽い元素で密度が低いため、重くかさばる装置を使用せずに貯蔵したり輸送したりすることは困難です。これこそ、水素の貯蔵と輸送が、水素経済を確立する上で最大の課題であると認識されてきた理由です。

この未来を現実のものにするには、多くの主な問題に対処しなければなりません。すなわち、安価な水素供給源を見つけること、燃料電池技術を能力面で向上させコストを低減させること、および水素を効率的に貯蔵したり輸送したりする方法を開発することです。水素燃料の貯蔵と配送に現在利用できる手段には、とりわけ圧縮水素、液化水素、金属水素化物による物理的貯蔵、水素化物による化学的貯蔵 [10-11]、ナノチューブ貯蔵 [12-13] などがあります。圧縮および液化による貯蔵は、主としてコストによる限界があります。水素を圧縮するのに必要な方法のほか、圧縮／液化水素の貯蔵に必要な大型の重いタンクのためにコストが大幅に増加します。さらに、これらのタンクを動く自動車に搭載した場合、爆発の危険があります。金属水素化物による水素化物貯蔵は有望ですが、現状の方法はまだ重く高価です [14]。

もう一つの代替案は、水素を有機分子の中に共有結合により貯蔵する方法です。水素ガスを担体中に物理的に閉じこめる方法と比較して、水素を分子の一部として共有結合により貯蔵する方法の利点は、システムに圧縮または極低温が不要なことです。理想的な解決策は、液体担体の開発であると考えられます。そのような水素用の液体担体によって、インフラストラクチャーを変更する必要性は最小になり、大型専用貯蔵容器の必要はなくなるでしょう。さらに、世界中の誰もが液体燃料の取り扱いには慣れており、新しいタイプの液体燃料を採用するのは、燃料業界内のインフラストラクチャーと社会を大きく変化させるより、はるかに容易と思われます。

* この論文は、水素の貯蔵と輸送の新しい有望な代替案、すなわち有機液体担体中に共有結合で貯蔵し、加熱した触媒との相互作用によって放出する水素を扱っています。

* 他の論文は、有機分子中に水素を貯蔵するのにカルバゾール [15] を使用することを提案しています。

水素貯蔵のための液体燃料

Asemblon 社は、水素貯蔵のための独自システムを開発しました。Asemblon 社は、初の米国特許をまもなく取得します。（2007 年現在）Asemblon システムは、**図 1** に概略を示す 4 つのコンポーネントで構成されます。

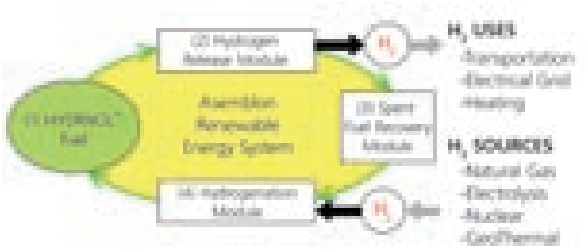


図 1. HYDRNOL™ は、水素放出モジュールおよび水素化モジュールとともに、Asemblon システムの中核である特許で保護されたプロセスを使用します。

（1）液体燃料 HYDRNOL™

HYDRNOL™ は、室温、大気圧で液体である炭化水素ベースの有機分子です。これは、パイプライン、はしけ、タンカー、トラックといった確立されたインフラストラクチャーを使用して配送できます。この分子は、従来のガソリンスタンドにわずかな変更を加えることで貯蔵したりポンプで汲み上げたりできます。

この燃料は、様々な初期供給原料、つまり低硫黄原油や高硫黄原油およびバイオマスから得たエタノールを含むアルコール類から製造できます。エタノールはこの燃料の第 1 の供給源になる可能性があり、推定増加コストはエタノール製造設備のコストのわずか 10%で済みます。

水素を放出した後、消費された燃料は、再水素化によってリサイクルし元の分子に戻すことができます。この燃料は、使用中に車載または固定場所にある二槽型（dual-bladder）気体タンクに保存します。

（2）水素放出モジュール

燃料は水素放出モジュール（HRM）の内部で高温の高表面積触媒と接触し、燃料から水素を直ちに放出して脱水素化された有機液体（DOL）を生成します。HRM を成功させる鍵は、触媒の高表面積と安定性です。Asemblon 社は、この操作に適した触媒を発見して特許を取得しました。Asemblon 社は、高表面積を実現するために、マイクロチャネル、多孔質担体上に埋め込まれたナノサイズの触媒で作られた充てん層、およびナノスプリングからなる、いくつかのプロトタイプを開発しました。**図 2** に、これらのモジュールの 1 つを示します。

図 2. Asemblon の水素放出モジュール

バルク供給／スケールアップのご相談は…
ファインケミカル事業部　Tel:03-5796-7340　Fax:03-5796-7345　E-mail:safcjp@sial.com

(3) 使用済み燃料回収モジュール

水素を放出した後、DOL と水素は使用済み燃料回収モジュールに入ります。水素ガスと DOL は、物理的特性の違いによって容易に分離されます。水素ガスは、必要があれば膜を通過させてさらに精製できます。その後、分離された水素を内燃機関、タービン、または燃料電池に導いてその動力源にすることができます。使用済み燃料回収モジュールから出た DOL は二槽型気体タンクに導かれ、遠隔地にある施設で接触水素化するために取り出して輸送できるまで、その中に貯蔵されます。

(4) 水素化モジュール

水素化モジュールの中で、水素が DOL に加えられて元の燃料に再生されます。接触水素化の技術と化学はよく知られています。Asemblon 社は、高い収量で再水素化するのに最良の触媒とその最適条件を見つけるために、この分野の専門家と共同で研究を続けています。

Asemblon 社システムの「燃料採掘から消費まで (well-to-wheels)」の見積もりを**図 3** に示します。この「燃料採掘から消費まで」の見積もりは、HYDRNOL™ 燃料を生成してから使用するまでの主なエネルギー入力と出力を考慮して行われました。図 3 のデータは、水素を内燃機関で使用することを前提としたもので、総合効率は 25%を示しています。これは、ガソリンの推定効率 (14%) よりかなり高い値です [16]。燃料電池を使用すれば、効率はさらに向上すると考えられます [17]。

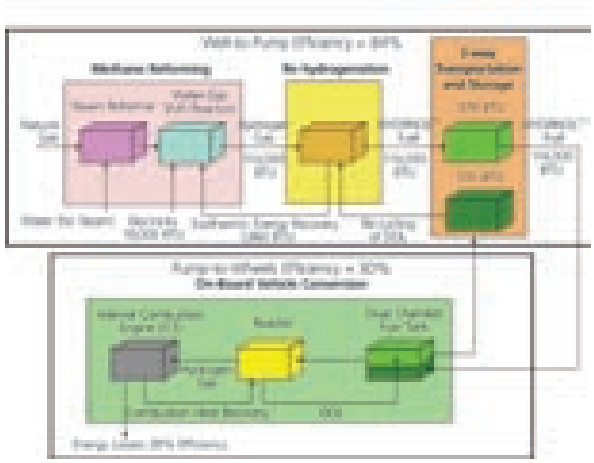


図 3. Asemblon の HYDRNOL ™ 燃料についての燃料採掘から消費までの見積もり

車載水素貯蔵システムの比較

図 4 のグラフは、4 種類の車載水素貯蔵技術を比較したものです。HYDRNOL™ は、圧縮水素、液体水素、および金属水素化物に貯蔵された水素と比べて、体積、重量、およびコストの点で優れています。

コスト要素に含まれていないものは、圧縮水素および液体水素の輸送と貯蔵に関連する、はるかに高いインフラストラクチャーのコストです。液体水素の補給は潜在的に危険であると考えられているため、高価な注入ロボットが設計され、消費者が車に燃料を補給する必要をなくしました。

水蒸気メタン改質による水素の生成は比較的安価です。現在、1 kgの水素の価格は1.20 ドルです。1 kgのH_2は1ガロン(3.79リットル) のガソリンに相当します (2007 年)。水素を貯蔵して輸送するためのコストは、水素自体のコストの 3 倍を上回ります。HYDRNOL™ 燃料を使用すると 1 kg の水素を 2.50 ドルで配送できますが、これはガソリンの場合と同等です(**図 5**)。

結論

標準温度と標準気圧で液体担体に水素を入れて輸送できるということは、現在の水素貯蔵方法にない多くの利点をもたらします。大型の重い貯蔵タンクが不要になります。世界中の燃料補給インフラストラクチャーの大きな変更が避けられます。水素は元素の形態ではなく分子内に貯蔵されるため、爆発の危険性が最小限に抑えられます。HYDRNOL™ はそのような液体燃料です。この好ましい特性によって、HYDRNOL™ は、輸送エネルギー市場だけでなく、定置型の発電や貯蔵にも機会を提供します。HYDRNOL™ の開発をさらに進めると、これからのエネルギーの貯蔵、輸送、および使用に大きな変革をもたらすことが約束されます。

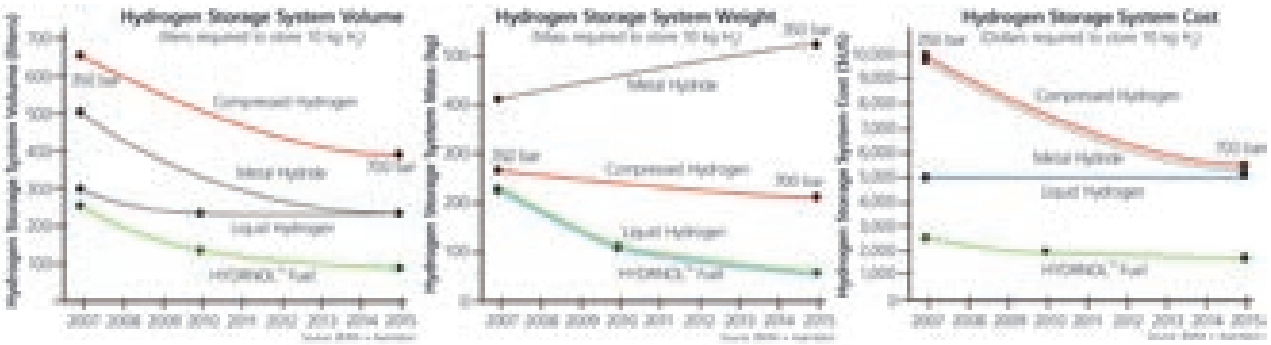


図 4. 車載水素貯蔵システムの比較

1 kg の水素を自動車に供給するためのコスト比較

	H_2原料費 ($/kg)	H_2処理費 ($/kg)	H_2輸送費 ($/kg)	H_2現場貯蔵費 ($/kg)	H_2補給ステーション コスト ($/kg)	H_2供給コスト ($/kg)
HYDRNOL™ Liquid	$1.20	$0.60 (Rehydrogenation)	$0.60 (2-way Transport)	$0.05 (Standard Temperature and Pressure)	$0.10	$2.50
Compressed Hydrogen	$1.20	$0.70 (Compression to 7,000 psi or 450 bar)	$0.70 (Pressurized Tanker)	$0.45 (High Pressure Storage Tanks)	$0.75	$3.80
Liquid Hydrogen	$1.20	$1.11 (Cryogenic Liquification)	$0.21 (Cryogenic Tanker)	$0.24 (Cryogenic Storage including boil-off losses)	$0.66	$3.42

図 5. コストは米ドルで表示。

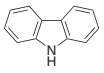
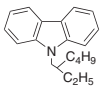
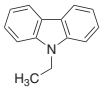
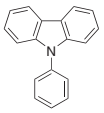
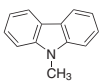
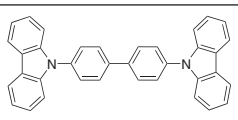
HYDRNOL™ は、水素の担体として以下のような多くの利点を持っています。

1. ガソリンまたはディーゼル燃料より引火性が低い
2. 室温と標準大気圧で貯蔵できる
3. 必要に応じて車上で変換できる
4. 放出された水素は、内燃機関や燃料電池に使用できる
5. HYDRNOL™ は、標準的な方法で出荷できる
6. HYDRNOL™ を使用するのに、現在の燃料補給インフラストラクチャーを容易に適応できる可能性がある
7. 使用した後の残留物は、水素化によってリサイクルして HYDRNOL™ に戻すことができる
8. 化石燃料、精製廃棄物および高硫黄原油からも作成できる
9. バイオマスからエタノールを経由して作ることができる
10. 環境への重大な影響はないと予測される
11. 従来の燃料と比較して費用効率が高い
12. 電気貯蔵変換装置として使用できる

参考文献

(1) http://hydrogenhighway.ca.gov/ (2) http://www.wired.com/news/autotech/0,2554,63145,00.html (3) http://www.greencarcongress.com/2005/05/california_roll.html (4) http://news.bbc.co.uk/1/hi/programmes/newsnight/archive/2208013.stm (5) http://www.afsa.org/fsj/dec03/sigfusson.pdf (6) http://physicsweb.org/articles/world/15/7/10/1 (7) http://www.hynor.no/pdf/engelsk-hynor-presentation.pdf (8) http://www.hynor.no/english (9) http://www.hydrogencarsnow.com/norway-hynor-project.htm (10) http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/current_technology.html (11) http://www.hydrogen.energy.gov/annual_review06_storage.html (12) Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J. *Nature*, **1997**, *386*, 377. (13) Ye, Y.; Ahn, C. C.; Witham, C.; Fultz, B.; Liu, J.; Rinzler, A. G.; Colbert, D.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 2307. (14) Bossel et. al., April 2003 report: "The Future of the Hydrogen Economy: Bright or bleak?" (15) http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review06/st_9_cooper.pdf (16) http://www.exxonmobil.co.uk/files/pa/uk/FutureFuels_Oct2003.pdf (17) http://web.mit.edu/afs/athena.mit.edu/org/m/mecheng/fcp/about%20f%20cells.html

置換カルバゾール — 水素貯蔵用途に向けられる可能性を持つ有機物質

名称	構造	純度 (%)	製品番号	価格 (円)
Carbazole		95	**C5132-100G** **C5132-250G** **C5132-500G**	2,500 5,000 9,500
9-(2-Ethylhexyl)carbazole		97	**649511-1G** **649511-5G**	12,700 42,500
9-Ethylcarbazole		96.5	**E16600-5G** **E16600-100G** **E16600-500G**	1,300 3,900 12,700
9-Phenylcarbazole		>99	**262684-1G** **262684-5G**	8,200 29,100
9-Methylcarbazole		99	**325325-5G**	8,500
4,4′-Bis(*N*-carbazolyl)-1,1′-biphenyl		97	**660124-1G** **660124-5G**	8,000 26,500

バルク供給／スケールアップのご相談は…
ファインケミカル事業部　Tel:03-5796-7340　Fax:03-5796-7345　E-mail:safcjp@sial.com

PCTPro-2000 — ガス収着分析での最終的なツール

Dr. Karl J. Gross, Hy-Energy, LLC.

はじめに

ガス収着分析は、材料科学および消費者製品開発の多くの分野で重要です。気体－固体（または気体－液体）の相互作用に関連する技術で現在最も注目される領域の例として、エネルギー貯蔵材料の開発、石油化学プロセス用触媒の改善、先進的な製薬工業、および食品工業があります。

現在、再生可能エネルギーに移行するための革新的な材料の開発に大きな関心が持たれています。ガス収着の科学は、水素や天然ガスなどの燃料ガス貯蔵用のほか、温室効果ガス隔離用の材料の進歩に特に重要になってきました。ガスを化学的に貯蔵する上で特に興味深い可能性として、高表面積やナノ材料（黒鉛状炭素、CNT、ゼオライト、有機金属系構造体 MOF）などがあります[1]。水素貯蔵の分野では、高圧金属水素化物、軽量錯体水素化物、不安定化された多成分の化学的水素化物とアミド、その他メソ多孔質シリカ骨格内に封入されたアンモニアボランのようなクロスオーバー材料など、多数の新規材料が開発されています[2]。

これらの材料やその他多くの新材料を発見する中での主な関心事は、ガス吸収、吸着と脱離の速度、容量、熱力学的性質、および可逆性材料の循環性能の特性把握です。また、触媒、化学薬品、および消費者製品の空気、湿気、および低レベル汚染物質への耐性を測定する能力も重要です。広範囲にわたる要件と、研究と生産の両レベル（ミリグラムからキログラムまで）で分析を実行する必要性から、究極のガス収着分析ツールである PCTPro-2000 の開発が促されました。

気体と固体（または液体）の間の物理的および化学的相互作用を慎重に分析するには、きわめて精密な測定が必要です。いくつかのガス収着測定手法が採用されていますが、そのうち最も一般的なものは、質量方式と体積方式です。体積方式では、一般的に試料が入った校正済み体積中の圧力の変化によって、収着した気体の量を測定します。質量方式では、試料の見かけの質量変化を測定して、収着した気体の量を求めます。体積方式では、一般的に試料が入った校正済み体積中の圧力の変化によって、収着した気体の量を測定します。我々は、体積方式には質量方式にないいくつかの明確な利点があると考えており、利用可能な体積測定器の中では PCTPro-2000 が最先端の測定技術を備えています。

体積方式

最も一般的で多目的に使える体積測定器は、Sieverts Apparatus です。簡単に言うと、Sieverts Apparatus は**図 1** に示すとおり、隔離弁で接続された体積が既知である 2 つの容器を持つ測定器です。測定試料を試料体積内に入れ、初期圧力を読み取ります。吸収の場合、試料体積内の初期圧力よりも高い所定の圧力まで、収着ガスを容器に満たします。2 つの体積の間の隔離弁を開き、ガスを容器と試料体積の間で平衡させます。ガスの初期圧力と系の体積が分かれば、吸収または脱離されたガスの量を決定できます。

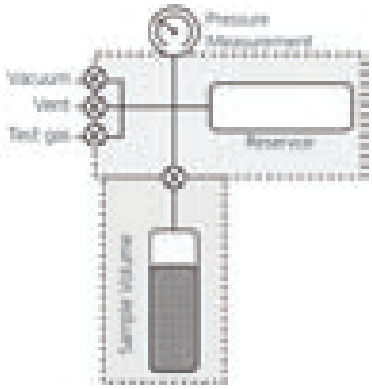


図 1. Sieverts Apparatus の模式図

広範囲にわたる校正済み体積、高度な圧力制御、圧力測定、および温度制御を使用した系に Sievert の方法を適用すれば、1 台の装置で一連の分析をすべて行うことができます。そのような分析には以下のものがあります。

容量

試料によって吸収または脱離されたガスの総量は圧力と温度に依存するため、その両方を精密に測定する必要があります。体積方式では、容量は圧力の変化に直接関係します。試験ガス中の少量の不純物を試料が強く吸収することがあります。この吸収によって、誤って解釈されかねない有意な重量変化が生じるため、質量方式の場合これは大きな問題です。体積方式の場合、低レベルの不純物が材料の性能に影響する可能性はありますが、有意な圧力変化を生じることはありません。

速度論

速度は、時間当たり収着されたガスのモル数の変化の動的測定で構成されます。高度な収着分析器は、試料のサイズに合う広範囲の体積と、様々な材料のそれぞれに関連付けられた広範囲の収着条件を持つ複数の容器で構成されている必要があります。さらに、一般に収着反応は相当な吸熱または発熱反応を伴います。試料からの熱伝達は、正しい速度測定にとって重大な側面です。質量測定器では、温度測定プローブに直接接触させない、または熱をよく伝えない微量天秤から試料を吊すため、その有用性は限られます。

圧力 — 組成等温線

圧力ー組成等温線（PCT または PCI）は、最も情報量の多い収着測定の一つです。その結果、圧力および温度の関数としての材料の平衡吸収ガス濃度のプロットが得られます。

PCI 測定への体積方式によるアプローチでは、校正済み容器の 1 つから試料体積にガスを少量追加（または除去）し、その結果生じる気体／固体の平衡を待ちます。PCI 曲線は、吸収されたガスの濃度と、圧力を増加（吸収）または減少（脱離）させるための何回かの一連の注入のそれぞれの最終圧力から作成されます。これは本質的にガス滴定プロセスです。

一般に PCI プロットは、未反応残留物質と気相反応物質が共存することに関連する平衡した平坦域を示し、したがって完全な相平衡状態図が得られます。たとえば、水素と可逆的に反応する金属水素化物材料は、水素が固体マトリクス内に無秩序に溶解した固溶体 α 相と、水素が明確な構造部位にあって固体母材と結合している β 相との間にある明確な平坦域を示します [3]。さらに、精密注入 PCI 測定によって、結晶構造上の変化があること、新たな相、および収着速度に関する詳細な情報がガス濃度の関数として得られます。

PCTPro-2000 ではこれらの測定が容易になり、Ti 触媒によるアラナートなどの錯体水素化物の研究に幅広く使用されてきました。ドイツのマックスプランク石炭研究所の研究者による研究で、$NaAlH_4$ に対するドーピングレベル変動の速度論と熱力学的効果が調査されました [4]。**図 2** に、Ti の 6 通りのモル%ドーピングレベルに対する 160℃の PCT 曲線を示します。

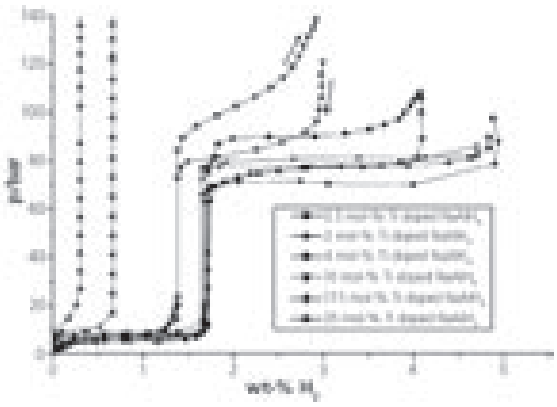


図 2. 0.5、2、4、10、17.5、および 25 mol%の Ti をドープした $NaAlH_4$ の 160℃での PCT 曲線。文献 4 から引用

PCTPro-2000 ではそれぞれのガス注入が等モルになるよう選択して、極めて少量から大量（0.1 μモル～ 10 モルのガス）の範囲をカバーできます。今では PCTPro-2000 に附属する MicroDoser のおかげで、完全な測定能力一式をミリグラムに至る非常に少量の試料からに拡張することもできますが、従来これは質量測定器の 1 つの本質的な利点でした。

熱力学測定

異なる温度で一連の PCI 測定を行えば、収着のエンタルピーとエントロピーを正確に測定できます。この結果、van' t Hoff の関係が得られます。

$$\ln P = \Delta H/RT - \Delta S/R$$

ここで、P は平衡ガス圧力、T は絶対温度、R は気体定数、ΔH は反応のエンタルピー、および ΔS は反応のエントロピーです [5]。**図 3** に、古典的な金属間水素化物である $LaNi_5$ についての 6 種類の温度での PCT 測定結果と、温度と圧力の関係を示す van' t Hoff プロットを示します [6]。PCTPro-2000 測定器によって、1 回の測定で ΔH と ΔS を直接求められるようになり、測定時間が大幅に短縮されます。

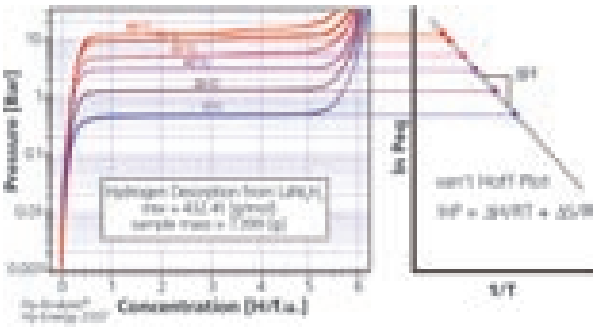


図 3. $LaNi_5$ の PCT 曲線と van' t Hoff プロット [3]

材料性能測定

Sievert の測定器は、気体ー固体および気体ー液体相互作用の基本メカニズムに加えて、重要な材料性能データの収集にも最適です。たとえば、収着ガス中に入れた不純物のサイクル寿命測定と触媒測定によって、毒性に対する試料の耐性を測定できます。この情報は、材料を商用化する可能性を検討するのに非常に役立つことがあります。

汎用性

質量システムに対する PCTPro-2000 の最大の利点は、収着測定が試料ホルダーの設計に依存しないことです。試料を天秤のアームかレバーの上に置かざるを得ない質量システムとは異なり、体積測定器の試料ホルダーの大きさ、形状、材質、位置、および場所は何であっても構いません。このため、体積方式の装置は in situ XRD、IR、中性子回折、分光分析、熱伝導率、電気伝導率など、さまざまな同時二次測定に最適です。$CeMn_{1.5}Al_{0.5}$ の同時に制御された重水素化と中性子回折の例を**図 4a** および**図 4b** に示します。その他の材料特性に対する in situ 測定の可能性は無限です。

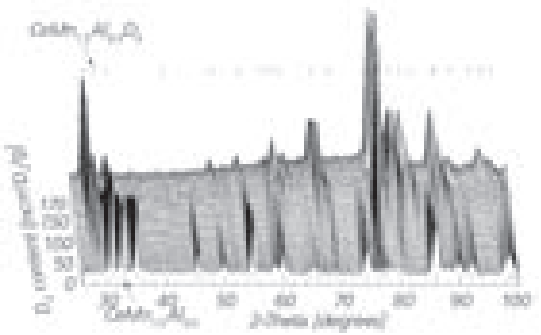


図 4a. in situ XRD 測定　測定器 D2B-ILL Grenoble[7]

バルク供給／スケールアップのご相談は…
ファインケミカル事業部　Tel:03-5796-7340　Fax:03-5796-7345　E-mail:safcjp@sial.com

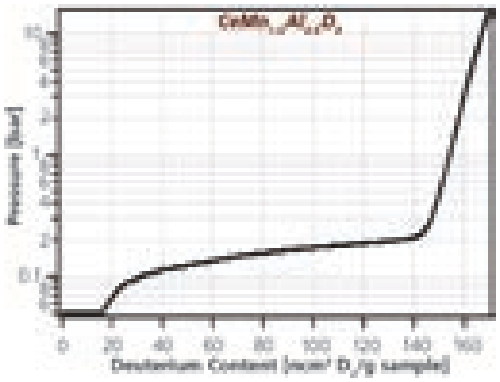


図 4b. 中性子回折パターンと関連付けられた重水素容量

参考文献

(1) Eddaoudi, M.; Kim J; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*. 469. (2) Gutowska, A.; Li, L.; Shin, Y.; Wang, C. M.; Li, X. S.; Linehan, J. C.; Smith, R. S.; Kay, B. D.; Schmid, B.; Shaw, W.; Gutowski, M.; Autrey, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3578. (3) Schlapbach, L. *Topics Appl. Phys.*, **1988**, *63*, 10. (4) Struekens G.; Bogdanovič, B.; Felderhoff, M.; Schüth, F.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 2889. (5) Sandrock, G. "*State-of-the-Art Review of Hydrogen Storage in Reversible Metal Hydrides for Military Fuel Cell Applications*," ONR Report, DTIC #AD-A328073, p. 10. (6) Measurements made at Hy-Energy by Karl J. Gross on a sample of $LaNi_5$. (7) Gross, K. J.; Chartouni, D.; Fauth, F. *J. Alloys Comp.* **2000**, *306*, 203. Note: K. Gross in situ neutron diffraction measurements.

水素貯蔵用レファレンスキット — 686115–1KT (25,300 円)

このキットに含まれる材料は、PCTPro-2000 システムで使用するように設計されています。これらは、新しい水素貯蔵材料や電池用材料の開発中に、デモ用や標準品として使用することもできます。

名称	化学組成	水素貯蔵容量、重量%	平衡圧力平坦域	製品番号	価格 (円)
Lanthanum Nickel Alloy, $LaNi_5$	$LaNi_5$	~1.4 (25 °C)	~2 bar (25 °C)	**685933-10G**	7,300
Lanthanum Nickel Alloy, $LaNi_{4.5}Co_{0.5}$	$LaNi_{4.5}Co_{0.5}$	~1.4 (25 °C)	< 0.5 bar (25 °C)	**685968-10G**	7,300
Mischmetal Nickel Alloy, (Ce, La,Nd, Pr)Ni_5	$MmNi_5$ Mm: La: 20–27%; Ce: 48–56%; Pr: 4–7%; Nd: 12–20%	~1.4 (25 °C)	~10 bar (25 °C)	**685976-10G**	7,300
Titanium Manganese Alloy, $TiMn_2$, Alloy 5800	$Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$	~1.6 (25 °C)	~10 bar (25 °C)	**685941-10G**	7,300

これらの材料および関連する他の材料について詳細は、**sigma-aldrich.com/hydrogen** をご覧ください。

Hy-Energy's PCTPro-2000 Gas Sorption Analyzer

Most versatile and robust Sieverts Apparatus available!

- ミリグラムからキログラムまでの試料の精密な速度、PCT 等温線、およびサイクルを測定するように設計されています。
- 基本的に、あらゆる研究グレードのガスに対応できるように作られています。
- 5 個の校正体積、11 個の高圧制御バルブ、複数の高精度自動切り替え式圧力トランスデューサー。
- 温度制御された極めて安定度の高いマニフォールド、および 1 mbar ～ 200 bar の圧力を高精度で調節できる PID 制御による内部圧力システム。

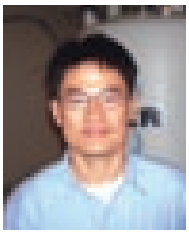
使いやすい LabView ベースのソフトウェアパッケージは、ユーザーのエラーや当て推量をなくすように設計されています。

HyData ソフトウェア制御および分析パッケージ :

- 13 種類の自動化された処理および測定ルーチンが含まれています。測定中にリアルタイムで結果を表示してパラメーターを調整できます。
- データは、読みやすい標準 ASCII ファイルフォーマットで出力されます。
- 強力な解析ソフトウェアパッケージである HyAnalysis が、先進的なデータ分析をサポートします。

資料は、sigma-aldrich.com/pctpro からダウンロードするか、または matsci@sial.com に英語でご請求ください。

核磁気共鳴による水素貯蔵材料の研究



Dr. Robert C. Bowman, Jr. and Dr. Son-Jong Hwang
California Institute of Technology

はじめに

固体核磁気共鳴（NMR）法は、50 年以上にわたって金属水素化物やその他の水素貯蔵材料の特性把握に使用されてきました。最近までよく注目されていたのは、主に過渡的な NMR 手法や低分解能分光法を使用した金属および合金の水素化物相の構造特性、電子的パラメーター、および拡散挙動の評価でした [1-3]。この関心は、3 つの一般的な水素同位体（すなわち、^{1}H、^{2}D、および ^{3}T）やその他いくつかの親原子核（たとえば、^{23}Na、^{45}Sc、^{51}V、^{89}Y、^{93}Nb、および ^{139}La）の優れた共鳴特性によってますます高まり、そのため水素原子と金属原子の間の局所的相互作用の詳細な評価が可能になって、回折および熱化学測定が補完されました。特に NMR 緩和時間は、結晶相とアモルファス相で非常に広い範囲を水素が移動する拡散プロセスの評価にきわめて有用です [1-3]。

米国エネルギー省が設定した自動車用水素貯蔵システムの厳しい重量と体積の目標 [4] を達成するには、最も軽い元素（すなわち、Li、B、C、N、Na、Mg、Al、Si）だけがそのようなシステムの基礎と見なせます。様々な軽量金属水素化物と遷移金属触媒を組み合わせた水素化物ベースの材料の開発と評価に、多くの国際的な研究グループが研究の取り組みの焦点を当てています。従来の核緩和時間測定 [1-3] のほかに、マジック角回転（MAS）や多量子（MQ）MAS NMR などの高度な固体 NMR 技術を採り入れて [5]、軽元素の水素化物相をより効率的に調査できます。また固体 NMR 手法によって、反応速度、可逆性、触媒の役割など、水素化物相の生成とその変換を伴う様々なプロセス間の複雑な関係について、洞察を深められます。

水素貯蔵分野での固体 NMR 研究の現状を示すために、この分野の最近の代表例について説明します。

アルミニウム—水素系

水素含有量が約 10 重量%のアラン（すなわち、AlH_3）およびアルカリ金属 アラナート（すなわち、$LiAlH_4$ および $NaAlH_4$）が水素貯蔵材料の候補として広く研究されています。Ti 化合物などいくつかの添加物によって、アラナート [6] およびアランベースの材料 [7] の反応速度を大幅に改善できますが、これらの水素化物相の可逆性と安定性について大きな問題が残っています。固体 NMR 手法は、アラナート [8-15] およびアランの相の組成および変換を評価するのにますます使用されるようになってきました [16-18]。

図 1 に、Caltech の固体 NMR 施設で得られた α-AlH_3 の静的および ^{1}H MAS NMR スペクトルを示します。

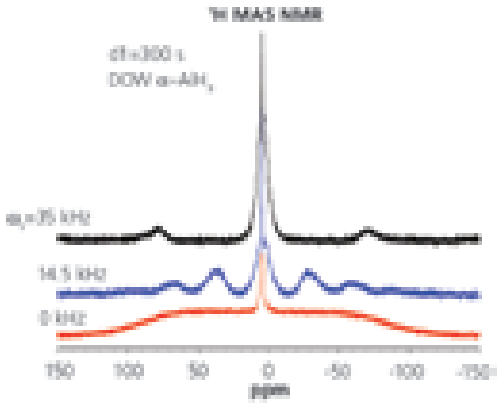


図 1. 500.23 MHz の共鳴周波数で得られた α 相水素化アルミニウム（α-AlH_3）の静的および ^{1}HH MAS NMR スペクトル。（下）静的（0 kHz）d1= 300 s、（中央）MAS（14.5 kHz）、d1=300 s、（上）MAS（35 kHz）, d1=300 s、ここで d1 は、信号平均化中の繰り返し遅延時間

固体の静的 NMR スペクトルは、固体中の原子間に起こる異方性相互作用のため、しばしば特徴のない広がりを示します。そのような相互作用には、I >1/2 の原子核についての双極子間結合、化学シフト異方性、四極子結合などがあります。外部磁場の方向に対し 54.7° という特定の「マジック角」に整列した試料を高速（すなわち、> 5 kHz）で回転させると、これらの広がりの原因は大部分が平均化されて消え、非常によく分離された狭い等方線が得られます [5]。図 1 で、静的スペクトル（0 kHz）中の非常に広い成分は水素化物相内の不動の陽子によるものであり、鋭いピークは固体中に閉じこめられたガス状水素の分子によるものです [17]（全水素含有量の約 4%）。MAS によって広いピークは狭くなりますが、35 kHz という非常に高速な回転でも、強い残留スピニングサイドバンドがまだ見られます。このサイドバンドは、非常に強い双極子相互作用の結果であり、完全に除去することはできません。

一連のスピニングサイドバンドは、**図 2** に示す ^{27}Al MAS NMR スペクトルにも見られます。

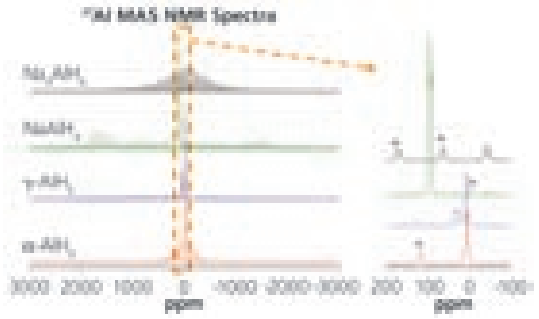


図 2. ^{1}H を強く分離した状態で共鳴周波数 130.35 MHz で得られた AlH_3、$NaAlH_4$、および Na_3AlH_6 についての α 相および γ 相の ^{27}Al MAS NMR スペクトル

バルク供給／スケールアップのご相談は…
ファインケミカル事業部　Tel:03-5796-7340　Fax:03-5796-7345　E-mail:safcjp@sial.com

これらは、α および γ-AlH_3、または他のアルミニウムベース水素化物内の様々な四極子相互作用から発生します [5]。しかし、陽子の化学シフトは本質的に範囲が狭く、残留双極子の相互作用が大きいことと相まって、高速回転する ^{1}H MAS NMR スペクトルから得られる情報でさえ制限されますが、^{27}Al MAS NMR は物質内の局所的対称性と結合についてさらに洞察を与えることができます。数種類の AlH_3 とアラナート相に対する等方性化学シフト（δ_{iso}）と四極子パラメーター C_Q および η を**表 1** に示します。^{27}Al MAS NMR 手法によって、様々な種類のアルミニウムベース水素化物材料について四面体および八面体の配位部位を明瞭かつ明確に特定できることが容易に分かります。

表 1. AlH_3、Li と Na のアラナート相、および Al 金属から得られた ^{27}Al スペクトルでのピークシフトおよび四極子結合パラメーター

相	Al部位	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)[a]	η[b]	参考文献
α-AlH_3	AlH_6	5.8	0.25	0.1	17,18
β-AlH_3	AlH_6	21.5	0.38	0.49	17,18
γ-AlH_3	AlH_6-I AlH_6-II	10.9 36.0	2.9 4.0	0.58 0.02	17,18
$LiAlH_4$	AlH_4^-	103.8	3.9	0.24	12
Li_3AlH_6	AlH_6^{-3}	–33.7	1.4	0.02	12
$NaAlH_4$	AlH_4^-	101	2.95	0	8
Na_3AlH_6	AlH_6^{-3}	–42.7	–	–	11
Al metal	Al_6	1641	–	–	14

[a]C_Q は、四極子結合定数です。
[b]η は、非対称パラメーターです。

^{27}Al MAS NMR によって、アルミニウムベース水素化物の処理中にその中のアルミニウム金属とその酸化物相を検出すること、および化学プロセスと汚染の両方を監視することもできるようになります [8-18]。たとえば、α-AlH_3 中の酸化物相 [14] が**図 3** に示すスペクトルの中で明瞭に識別できます。

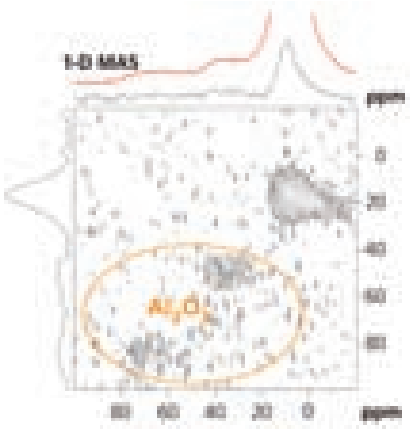


図 3. α-AlH_3 の二次元（2D）MQMAS ^{27}Al スペクトル（ω_r=35 kHz）は、水素化物からの 6 ppm のピークのほか、5 重および 6 重の Al-O 部位からのおよそ 40 ppm と 65 ppm の 2 つの弱いピークを示しています。

^{27}Al、^{23}Na、^{11}B などの四極子原子核の NMR 分析は、Frydman[19] やその他の研究者 [20, 21] が四極子相互作用のない非常によく分離された等方線成分を得るために開発した、MQMAS NMR 手法の恩恵を受けることができます。MQMAS 法は、MAS NMR のみでは除去できない二次の四極子相互作用をなくすため、特に四極子原子核に適しています。図 3 に、酸化物相が存在することを明らかにする ^{27}Al 2D MQMAS NMR スペクトルの例を示します。これは、対応する 1D ^{27}Al MAS NMR スペクトルのみでは明確に特定できません。最近、Herberg ら [14] が、Ti でドープしたナトリウムアラナート中の Al 酸化物相の評価に ^{27}Al MQMAS を使用するのに成功したことは注目に値します。

重水素化合物の MAS NMR 分光法

水素貯蔵材料中の水素の特定の位置と対称性に関する情報を得ることが、水素化物相の詳細な構造と動的挙動を解明するために非常に望まれています。残念ながら、化学シフトは範囲が狭く、残留双極子の陽子間相互作用が大きいため、^{1}H MAS NMR は、そのような研究にとって常に優れたソリューションとは限りません。しかし、双極子の広がりと四極子の寄与を重水素化物相中の重陽子（^{2}D）に対して大幅に低減、またはなくすことさえ可能であり、これによって局所対称性と複数部位の占有を直接観察できます [22-24]。

図 4 に、相ごとに明確に異なる 2 つの格子部位を持つ、2 種類の $ZrNiD_x$ 相の ^{2}D MAS NMR スペクトルを示します。23 これらの NMR の結果は、β-$ZrNiD_{0.88}$ の中性子粉末回折の研究により強く裏付けられていますが [25]、これも以前に特定された配置とは異なり、D 原子に対する 2 つの場所を示しています。これにより、$ZrNiD_{0.88}$ の両相での拡散プロセスについて理解を深めることができます [23]。

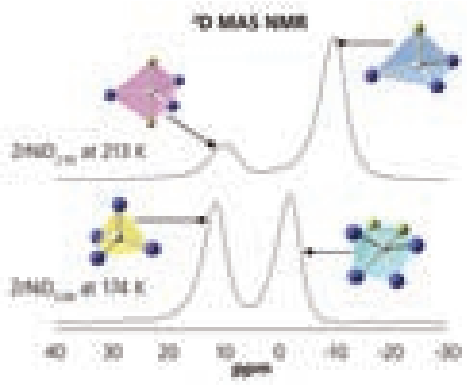


図 4. γ-$ZrNiD_{2.99}$（上）および β-$ZrNiD_{0.88}$（下）の不動格子 ^{2}D MAS NMR スペクトル（f_o=76.79 MHz）。スピニングサイドバンドは、どちらのスペクトルにも示されていません。これらのスペクトルへの適合により、文献 23 に記載されている表示 D 部位に対応するそれぞれの相に対して、2 つの明確に区別できる共鳴が生じます。

別の例では、Adolphi と共同研究者が ^{2}D MAS NMR 手法を使用して、YD_x 相の中の四面体および八面体部位にある重陽子の占有と可動性を区別し、このアプローチは、異なる種類の重水素化合物に使用できることを示しました [22, 24]。

要約

この短いレビューでは、金属水素化物の構造と挙動を評価するための多核および多次元 NMR の汎用性を示すいくつかの例を挙げました。さらに、核緩和時間を使用して [1-3]、多くのクラスの金属水素系に対する拡散プロセスとメカニズムの特性を決定しました。緩和時間を測定することによる拡散の評価について記述した最近の研究には、$LaNi_5H_x$[24]、Mg ベースの水素化物 [24]、$NaAlH_4$[26]、$ZrNiH_x$/$ZrNiD_x$ 相などがあります [27]。このように、現在研究されている、または将来登場するいろいろな水素貯蔵媒体に、様々な NMR のアプローチを適用することができます。当面の候補には、金属アラナート、ホウ

化水素、金属アミド、不安定化したリチウムとマグネシウムの水素化物などがあります[28]。MAS NMR 手法と MQMAS NMR 手法を組み合わせると、これらの材料の局所構造、結合、および動力学にさらに深い洞察が得られると考えられます。

謝辞

本研究の一部は、金属水素化物の中核研究プログラムを通じて米国エネルギー省の助成を受けました。米国エネルギー省による助成は、本稿で表明された見方を米国エネルギー省が裏付けるものではありません。

参考文献

(1) Cotts, R. M. in *Hydrogen in Metals I: Basic Properties*; Alefeld, G.; J. Volkl (Eds.); Springer: Berlin-Heidelberg, **1978**; p. 227. (2) Richter, D.; Hempelmann, R.; Bowman, Jr., R. C. in *Hydrogen in Intermetallic Compounds II – Surfaces and Dynamic Properties, Applications*, Schlapbach, L. (Ed.); Springer-Verlag: Berlin, **1992**; p. 97. (3) Barnes, R. G. in *Hydrogen in Metals III: Properties and Applications*; Wipf, H. (Ed.); Springer-Verlag: Berlin; **1997**; p. 93. (4) Chandra, D.; Reilly, J. J.; Chellappa, R. *Journal of Metals (JOM)* **2006**, *58*, 26. (5) MacKenzie, K. J. D.; Smith, M. E. *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*; Pergamon: Amsterdam, **2002**. (6) Bogdanovič, B.; Sandrock, G. *MRS Bulletin* **2002**, *27*, 712. (7) Graetz, J.; Reilly, J. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22181. (8) Tarasov, V. P.; Bakum, S. I.; Privalov, V. I.;. Muravlev, Yu. B; Samoilenko, A. A. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1996**, *41*, 1104. (9) Tarasov, V. P.; Bakum, S. I.; Kuznetsova, S. F. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1997**, *42*, 694. (10) Balema, V. P.; Wiench, J. W.; Dennis, K. W.; Pruski, M.; Pecharsky, V. K. *J. Alloys Compd.* **2001**, *329*, 108. (11) Bogdanovič, B.; Felderhoff, M.; Germann, M.; Hartel, M.; Pommerin, A.; Schuth, F.; Weidenthaler, C.; Zibrowius, B. *J. Alloys Compd.* **2003**, *350*, 246. (12) Wiench, J. W.; Balema, V. P.; Pecharsky, V. K.; Pruski, M. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 648. (13) Majzoub, E. H.; Herberg, J. L.; Stumpf, R.; Spangler, S.; Maxwell, R. S. *J. Alloys Compd.* **2005**, *394*, 265. (14) Herberg, J. L.; Maxwell, R. S.; Majzoub, E. H. *J. Alloys Compd.* **2006**, *417*, 39. (15) Mamatha, M.; Bogdanovič, B.; Felderhoff, M.; Pommerin, A.; Schmidt, W.; Schuth, F.; Weidenthaler, C. *J. Alloys Compd.* **2006**, *407*, 78. (16) Zogal, O. J.; Stalinski, B.; Idziak, S. *Z. Physk. Chem. N.F.* **1985**, *145*, 167. (17) Hwang, S.-J.; Bowman, R. C.; Graetz, J. Reilly, J. J. In: Wang, J. C. F.; Tumas, W.; Rougier, A.; Heben, M. J.; Akiba, E. (Eds), *Hydrogen Storage Materials,* Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Warrendale, PA, **2006**, Vol 927E, 0927-EE03-03. (18) Hwang, S.-J.; Bowman, Jr., R. C.; Graetz, J.; Reilly, J. J.; Langley, W.; Jensen, C. M. *J. Alloys Compd.* **2007**, in press. (19) Frydman, L.; Harwood, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5367. (20) Amoureux, J. P.; Fernandez, C. *Solid State NMR* **1998**, *10*, 211. (21) Amoureus, J. P.; Pruski, M. In: Grant, D. M; Harris, R. K. (Eds) *Encyclopedia of NMR*, John Wiley & Sons: Chichester, UK, **2002**, *9*, 226. (22) Adolphi, N. L.; Balbach, J. J.; Conradi, M. S.; Markert, J. T.; Cotts, R. M.; Vajda, P. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 15054. (23) Bowman, Jr., R. C.; Adolphi, N. L.; Hwang, S.-J.; Kulleck, J. G.; Udovic, T. J.; Huang, Q.; Wu, H. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 184109. (24) Conradi, M. S.; Mendenhall, M. P.; Ivancic, T. M.;. Carl, E. A; Browning, C. D.; Notten, P. H. L.; Kalisvaart, W. P.; Magusin, P. C. M. M.; Bowman, Jr., R. C.; Hwang, S.-J.; Adolphi, N. L. *J. Alloys Compd.* **2007** (in Press). (25) Wu, H.; Zhou, W.; Udovic, T. J.; Rush, J. J.; Yildirim, T.; Huang, Q.; Bowman, Jr., R. C. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 064105. (26) Majer, G.; Stanik, E.; Valiente Banuet, L. E.; Grinberg, F.; Kircher, O.; Fichtner, M. *J. Alloys Compd.* **2005**, *738*, 404. (27) Browning, C. D.; Ivancic, T. M.; Bowman Jr., R. C.; Conradi, M. S. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 134113. (28) Vajo, J. J.; Mertens, F.; Ahn, C. C.; Bowman, Jr., R. C.; and Fultz, B. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13977.

水素貯蔵研究に用いられる濃縮同位元素材料

名称	分子式	純度	製品番号	価格 (円)
Ammonia-d_3	ND_3	99% D	**422975-10L** **422975-25L**	注) 注)
Ammonia-$^{15}N,d_3$	$^{15}ND_3$	99 atom % D, 98 atom % ^{15}N	**485373-1L**	注)
Deuterium hydride	D–H	96 atom % D	**488690-1L**	65,000
Deuterium	D_2	99.96 atom % D	**368407-10L** **368407-25L**	注) 注)
Deuterium	D_2	99.9 atom % D	**617474-25L**	注)
Lithium aluminum deuteride	$LiAlD_4$	98 atom % D	**193100-1G** **193100-5G**	7,700 28,000
Lithium deuteride	LiD	98 atom % D	**555363-1G** **555363-10G**	6,300 28,000
Lithium borodeuteride	$LiBD_4$	98 atom % D	**685917-500MG**	52,600
Sodium borodeuteride	$NaBD_4$	98 atom % D	**205591-1G** **205591-5G**	12,200 59,100
Sodium borohydride, ^{11}B	$Na\ ^{11}BH_4$	98+ %(assay), 99 atom % ^{11}B	**679623-1G** **679623-10G**	36,800 250,000
Trimethyl borate-^{11}B	$^{11}B(OCH_3)_3$	98+ %(assay), 99 atom % ^{11}B	**427616-1G**	8,500
Tributyl borate-^{10}B	$^{10}B(OCH_3)_3$	98 atom % ^{10}B	**427640-1G** **427640-10G**	3,500 24,400

詳細については、**sigma-aldrich.com/hydrogen** をご覧ください。

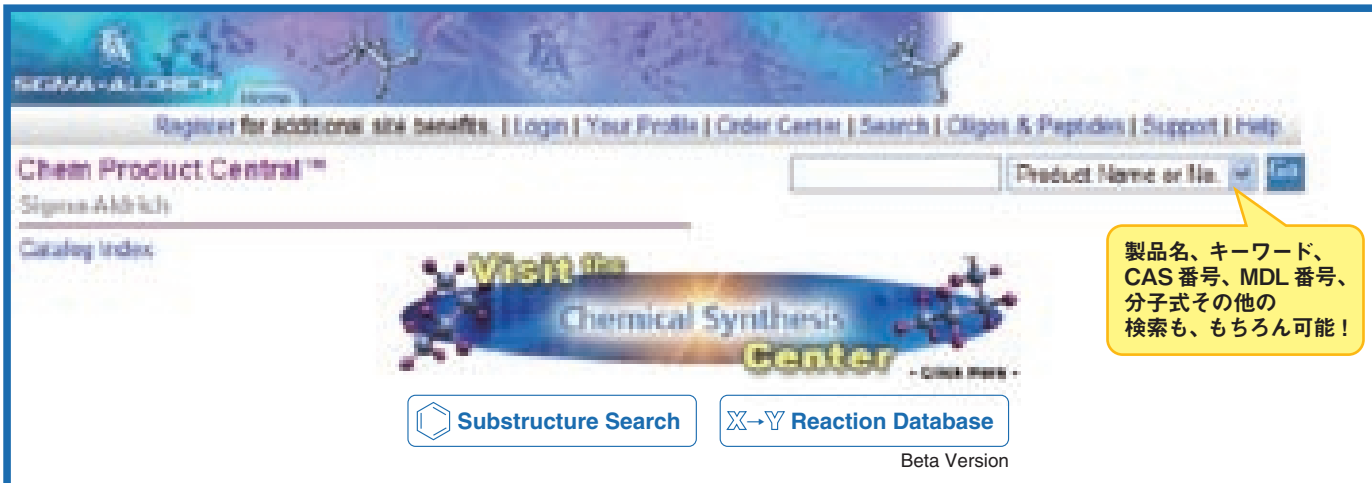
注) 製造：ISOTEC（Sigma-Aldrich の子会社）、国内取扱先：太陽日酸㈱メディカル事業本部 SI 事業部　Tel: 03-5788-8550　FAX: 03-5788-8710

www.sigma-aldrich.com

Chemistry サイトの Web カタログ

Chem Product Central をクリック!

4万点の有機化学用試薬を用途・構造別に分類



Building Blocks
- Organic Building Blocks
- Heterocyclic Building Blocks
- Amino Acid Derivatives
- Unnatural Amino Acid Derivatives
- Monosaccharides
- Nucleosides
- Chiral Building Blocks

Organometallic Reagents
- Boronic Acids and Derivatives
- Grignard Reagents
- Reike and Organozinc Reagents
- Organosilicon
- Organotin
- Organolithium
- Organoaluminum
- Others

Synthetic Reagents
- Coupling
- C-C Bond Formation
- C-X Bond Formation (Halogen)
- C-X Bond Formation (Non-halogen)
- Oxidation
- Reduction
- Protection and Derivatization
- Radical Chemistry
- Phase Transfer Catalysts
- Chelation/Complexation Compounds
- Lewis Acids
- Organic Acids
- Inorganic Acids
- Phosphazene Bases
- Organic Bases
- Inorganic Bases
- Inorganic Salts
- Dehydrating Reagents
- Compressed and Liquefied Gases

Specialty Synthesis
- Peptide Synthesis
- Carbohydrate Synthesis
- Oligonucleotide Synthesis
- Enzyme-Mediated Synthesis
- Fluorous Synthesis
- Supported Synthesis

Asymmetric Synthesis
- Chiral Catalysts, Ligands, and Reagents
- Chiral Auxiliaries
- Chiral Building Blocks
- Chiral Resolution Reagents

Catalysis & Inorganic Chemistry
- All Metals
- Palladium
- Ruthenium
- Rhodium
- Nickel
- Platinum
- Titanium
- Gold
- Silver
- Copper
- Zinc
- Aluminum
- Boron
- Chromium
- Cobalt
- Iridium
- Iron
- Manganese
- Molydenum
- Osmium
- Rare Earth Metals
- Rhenium
- Tin
- Tungsten
- Vanadium
- Zirconium
- Phosphorus Compounds
- NHC Ligands
- Porphyrins
- Other Ligands
- Metal Scavengers

Ionic Liquids
- Ammonium
- Choline
- Imidazolium
- Phosphonium
- Pyrazolium
- Pyridinium
- Pyrrolidinium
- Sulfonium

各製品番号ごとに、MSDS、ロット試験成績表、NMR/IR スペクトル、在庫状況、価格を公開しています。
ご不明の点はテクニカルサポートへお気軽にお問い合わせください。
在庫状況と価格をご覧になるには、Your Profile メニューから、1）Web language＝Japanese　2）MSDS language＝English　3）Country＝Japan の３つを選択して Submit してください。（次回よりこの設定が保存されます）

本カタログに掲載の製品及び情報は 2008 年 2 月 1 日現在の内容であり、収載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございますので、予めご了承ください。製品のご注文に際し価格、在庫は弊社カスタマーサービスにお問い合わせください。
また、弊社日本語サイト（sigma-aldrich.com/japan）上で「カタログ訂正」「検索」より、ご確認下さい。なお、掲載価格には消費税は含まれておりません。
弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売されています。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。

SIGMA-ALDRICH™

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002　東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F
製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ
TEL：03-5796-7330　FAX：03-5796-7335
E-mail : sialjpts@sial.com
在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ
TEL：03-5796-7320　FAX：03-5796-7325
http://www.sigma-aldrich.com/japan

お問い合わせは下記代理店へ

A-234 SAJ 2008.2
ISO 9001 JQA-QMA12647